

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Инженерная экология»

Яглов В.Н., Меженцев А.А. Бурак Г.А.

ХИМИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ
1-57 02 01 "ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ
ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА"

Электронный учебно-методический комплекс

М и н с к 2020

Учебно-методический комплекс по химии для студентов специальности, 1-57 02 01 «Технология и оборудование ювелирного производства» содержит подробное описание процесса выполнения лабораторных работ, материалы курса лекций, содержание основных вопросов по курсу лекций, справочные таблицы, структуру билетов предлабораторного и рубежного контролей.

Предложенный комплекс разработан в целях формирования у студентов познаний в области общей химии и направлен на повышение уровня профессиональной подготовки специалистов ювелирного производства.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.(017) 293-91-20
Регистрационный № БНТУ/ ЭУМК-

© БНТУ, 2020

© Яглов В.Н., Меженцев А.А.,
Бурак Г.А.

Оглавление

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	4
2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ	6
2.1. Основные классы неорганических соединений.....	6
2.2. Способы выражения состава раствора.....	22
2.3. Скорость химических реакций.....	37
2.4. Поверхностные явления.....	54
2.5. Фазовые равновесия	70
2.6. Реакции окисления-восстановления. Метод электронного баланса.....	82
2.7. Коррозия и защита металлов.....	87
2.8. Электролиз растворов и расплавов солей.....	103
2.9. Комплексные соединения.....	115
2.10. Получение и свойства металлов.....	130
3. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА.....	157
4. ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ	158
4.1. Классы неорганических соединений.....	158
4.2. Способы выражения состава раствора.....	163
4.3. Скорость химических реакций и химическое равновесие.....	166
4.4. Поверхностные явления. Коллоидные растворы	171
4.5. Фазовые равновесия.....	176
4.6. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР).....	179
4.7. Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	183
4.8. Электролиз растворов.....	187
4.9. Комплексные соединения.....	191
4.10. Получение и химические свойства металлов.....	195
5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	199
5.1. Определение содержания карбоната кальция в техническом меле	199
5.2. Способы выражения состава растворов	202
5.3. Скорость химических реакций.....	206
5.4. Определение поверхностного натяжения и адсорбция поверхностно-активных веществ.....	211
5.5. Взаимная ограниченная растворимость жидкостей.....	214
5.6. Окислительно-восстановительные реакции.....	215
5.7. Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	217
5.8. Получение медных покрытий электролитическим способом.....	222
5.9. Определение состава медного сплава газометрическим методом.....	226
6. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ	228
6.1. Первый рубежный контроль (РК-1)	228
6.2. Второй рубежный контроль (РК-2).....	235
6.3. Третий рубежный контроль (РК-3)	243
7. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ	251
8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	260

ВВЕДЕНИЕ

Учебная программа нового поколения по дисциплине «Химия» предназначена для реализации на первой ступени высшего образования в рамках цикла естественнонаучных дисциплин. Ее отличительными особенностями являются: обновленное содержание, значительное усиление роли и доли самостоятельной работы студента, использование современных инновационных педагогических технологий. В рамках совместного сотрудничества преподавателя и студента программа выступает своеобразным «навигатором» добывания знаний, информации и приобретения практических умений.

Цель создания электронного учебно-методического комплекса – рациональное структурирование и подача учебного материала.

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Цель преподавания дисциплины.

Основными целями профессиональной подготовки студентов в вузе выступают формирование и развитие профессиональных компетенций, основанных на профессиональных знаниях, обеспечивающих исполнение возникающих технических задач и решение различных технологических проблем.

Знание химии и необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

Задачи изучения дисциплины.

Задача химической подготовки современного специалиста любой специальности должна заключаться не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в создании у него навыков, помогающих ему решать многообразные технические и технологические проблемы. Таким образом, в задачи изучения дисциплины «Химия» для студентов ювелирного производства входит:

- овладение основными понятиями, закономерностями и законами химии;
- формирование ряда фундаментальных навыков теоретического и практического плана.

В основу структурирования содержания учебной дисциплины положен принцип модульного подхода, который предполагает разбивку научно-теоретического материала в относительно самостоятельные учебные разделы.

По каждому учебному разделу в соответствии с его целями и задачами по формированию и развитию у студентов конкретных компетенций преподавателем (кафедрой) проектируются и реализуются определенные педагогические технологии.

В числе наиболее перспективных и эффективных современных инновационных образовательных систем и технологий следует выделить: учебно-методические комплексы; вариативные модели управляемой самостоятельной работы студентов, блочно-модульные, модульно-рейтинговые системы, информационные технологии, методики активного обучения.

2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

2.1 ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

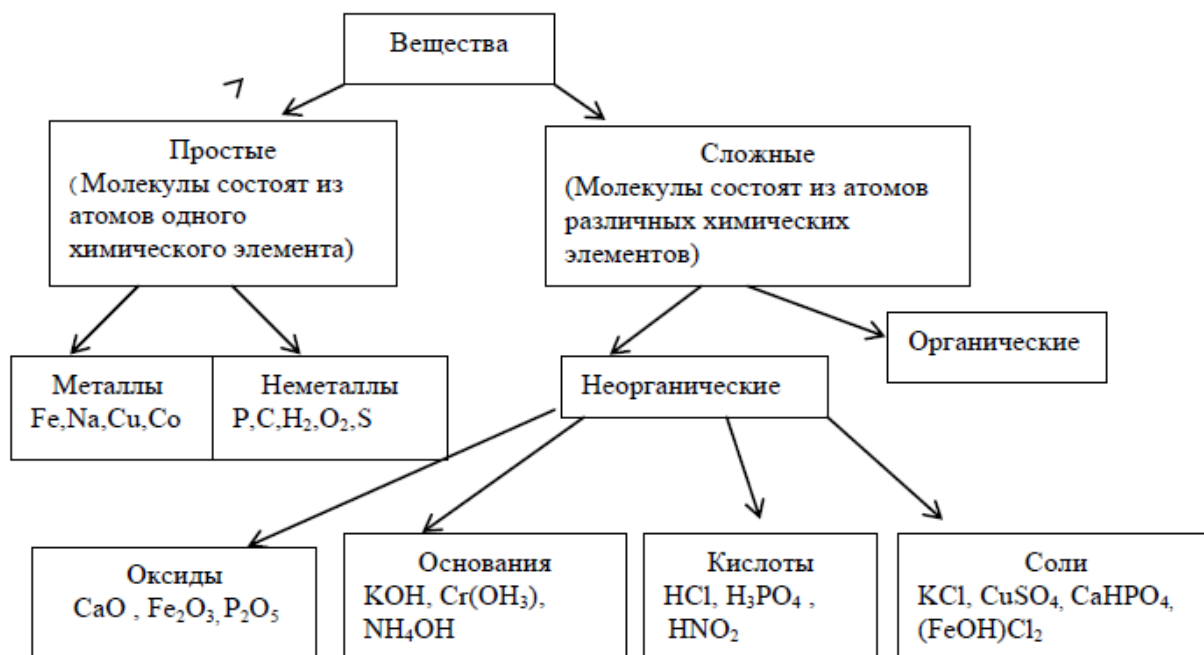
Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.

Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.

Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.

Химия занимается изучением превращений химических веществ (число известных к настоящему времени веществ более десяти миллионов), поэтому очень важна классификация химических соединений. Под классификацией понимают объединение разнообразных и многочисленных соединений в определенные группы или классы, обладающие сходными свойствами. С проблемой классификации тесно связана проблема номенклатуры, т.е. системы названий этих веществ. Классификация неорганических веществ и их номенклатура основаны на наиболее простой и постоянной характеристике – химическом составе, показывающем качественные и количественные соотношения атомов в соединении.

Классификация основных классов химических соединений.



Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под степенью окисления (С.О.) понимается предполагаемый заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Степень окисления может быть положительной, отрицательной ($N^{+4} O_2^{-2}$), дробной величиной ($Fe_3^{+8/3} O_4$).

или равной нулю (P°). Для большинства элементов А – подгрупп высшая степень окисления ($C.O._{max}$) равна номеру группы, а низшая степень окисления равна разности ($C.O._{min} = C.O._{max} - 8$).

Например, для S, находящейся в VI группе ПС $C.O._{max} = 6$, а $C.O._{min} = 6 - 8 = -2$. Все остальные степени окисления элемента называют промежуточными: S^{+4} .

Высшая положительная степень окисления проявляется, когда в образовании связи принимают участие все валентные электроны атома.

НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.

Например; H_2° ; N_2° , O_2° , Na° , Cu° , Fe° , Hg° , S° , P° , B° и др.

2. Атомы кислорода в основных классах неорганических соединений проявляют степень окисления (-2).

Например: $Ca^{+2}O^{-2}$, $S^{+4}O_2^{-2}$ и т.д.

Исключения: фторид кислорода $O^{+2}F_2^{-1}$ - степень окисления кислорода (+2), пероксиды - степень окисления кислорода (-1), $H_2^{+1}O_2^{-1}$.

3. Атом водорода в основных классах неорганических соединений проявляет степень окисления (+1).

Например: $H_2^{+1}S^{-2}$, $N^{+3}H_3^{+1}$, $H_2^{+1}O^{-2}$, $K^{+1}O^{-2}H^{+1}$, $Na^{+1}H^{+1}C^{+4}O_3^{-2}$.

Исключения: гидриды металлов типа $Ca^{+2}H_2^{-1}$; $Na^{+1}H^{-1}$; в которых степень окисления водорода (-1).

4. Металлы IA, IIA и IIIA главных подгрупп Периодической системы проявляют степень окисления равную номеру группы в которой находится этот элемент т.е. соответственно (+1), (+2) и (+3) (см. табл.1.2).

Например: $Na_2^{+1}O^{-2}$; $Sr^{+2}O^{-2}$; $Al_2^{+3}O_3^{-2}$, $Na^{+1}O^{-2}H^{+1}$.

5. Алгебраическая сумма степеней окисления отдельных атомов, образующих молекулу, с учетом их стехиометрических индексов равна нулю. Например, можно определить степень окисления азота в молекуле HNO_3 , зная степени окисления кислорода (-2) и водорода (+1): $H^{+1}N^xO_3^{-2}$

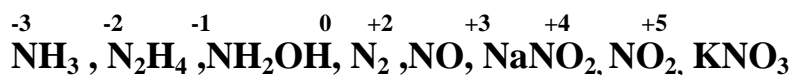
$$(+1) + x + (-2) \cdot 3 = 0; \quad x = +5$$

или степень окисления хрома в молекуле $K_2^{+1}Cr_2^xO_7^{-2}$:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0 \quad x = +6$$

Большинство элементов могут проявлять переменную степень окисления в соединениях.

Например:



Элементы, имеющие постоянную степень окисления в большинстве соединений

I	II	III	I V	V	V I
H ⁺					
Li ⁺¹	Be ⁺²	B ⁺³			O ⁻²
Na ⁺¹	Mg ⁺²	Al ⁺³			
K ⁺¹	Ca ⁺² Zn ⁺²	Sc ⁺³			
Rb ⁺¹	Sr ⁺²				
Ag ⁺¹	Cd ⁺²				
Cs ⁺¹	Ba ⁺²				
Fr ⁺¹	Ra ⁺²				

Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.

К наиболее важным и распространенным кислородсодержащим соединениям элементов относятся оксиды.

Оксиды - бинарные соединения элементов с кислородом в степени окисления -2. Общая формула оксидов $\text{Э}_x\text{O}_y^{-2}$.

Почти все элементы образуют оксиды. Исходя из степени окисления кислорода и положения в ПС Д.И.Менделеева, состав оксидов можно представить простейшими формулами: $\text{Э}_2\text{O}$, ЭO , $\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO_2 , $\text{Э}_2\text{O}_5$, ЭO_3 , $\text{Э}_2\text{O}_7$, ЭO_4 .

К оксидам не относятся соединения, содержащие атомы кислорода, связанные химической связью друг с другом (Na_2O_2 . пероксид натрия : $\text{Na}-\text{O}^{-1}-\text{O}^{-1}-\text{Na}$)

Название оксидов состоит соответственно из слова «оксид» плюс название элемента в родительном падеже единственного числа:

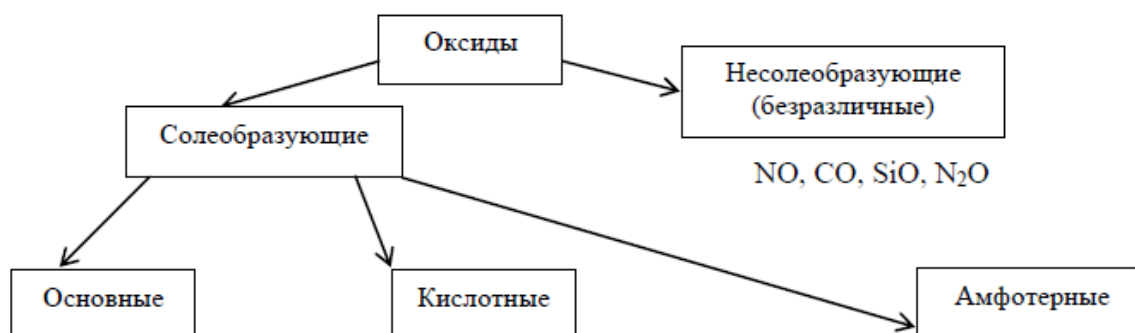
Na_2O – оксид натрия,

CaO – оксид кальция

Если элемент проявляет переменную степень окисления, то в скобках дополнительно указывают степени окисления элемента:

SO_2 - оксид серы (IV),

SO_3 - оксид серы (VI).



Основные:

Li_2O - оксид лития;

MgO - оксид магния

MnO - оксид марганца(II).

Кислотные:

B_2O_3 - оксид бора;

CO_2 - оксид углерода(IV);

Mn_2O_7 - оксид марганца(VII)

Амфотерные

BeO - оксид бериллия;

Al_2O_3 - оксид алюминия;

Cr_2O_3 - оксид хрома (III);

ZnO - оксид цинка;

SnO - оксид олова (II);

PbO - оксид свинца (II).

Несолеобразующими называют оксиды, которым не соответствуют ни кислоты, ни основания и поэтому, с точки зрения кислотно-основных свойств, их характер может быть назван безразличным.

Солеобразующими называются оксиды, которые образуют соли. Солеобразующие оксиды делятся на основные, амфотерные и кислотные. Основными называются оксиды, элемент которых при образовании соли или основания становится катионом. Для основных оксидов характерны ионные

или сильно полярные связи между атомами, что обуславливает прочность их кристаллических решеток и способность к поляризации атомов кислорода.

К основным оксидам относятся:

- оксиды всех металлов главной подгруппы первой группы (щелочные металлы Li – Fr);
- главной подгруппы второй группы (Mg-Ra);
- оксиды переходных металлов в низших степенях окисления (например, MnO, FeO)

Кислотными называют оксиды, элемент которых при образовании соли или кислоты входит в состав аниона. Оксиды (высшие) малоактивных металлов и неметаллических элементов характеризуются наличием ковалентных связей в молекуле. Они способны быть акцепторами поляризованных атомов кислорода. Большинство оксидов неметаллов являются кислотными оксидами (CO₂, SO₃). К неметаллам относятся элементы:

				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

Остальные элементы – металлы.

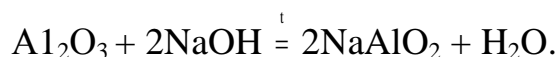
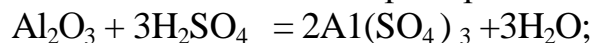
Оксиды переходных металлов в высших степенях окисления проявляют преимущественно также свойства кислотных оксидов (например, CrO₃, Mn₂O₇). Большинство кислот образуется при взаимодействии кислотных оксидов с водой. Поэтому кислотные оксиды называют ангидридами кислот.

Например: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

Элемент, образующий ангидрид, проявляет одинаковую степень окисления и в ангидриде, и в соответствующей ему кислоте:

- 1) $N^{+5}_2O_5 - HN^{+5}O_3$
- 2) $Sn^{+4}O_2 - H_2Sn^{+4}O_3$
- 3) $S^{+6}O_3 - H_2S^{+6}O_4$
- 4) $As^{+3}_2O_3 - H_3As^{+3}O_3$

Амфотерные оксиды в зависимости от условий реакции могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Например:



В первом случае алюминий проявляет свойства металла и входит в состав электроположительной составляющей Al^{+3} , во втором случае - свойства неметалла и входит в состав электроотрицательной составляющей формулы соли AlO_2^- .

Соединения, обладающие амфотерными свойствами, образуют следующие металлы: Be, Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cr, Mn, Fe, Zn и др.

Кисотно-основной характер зависит от электроотрицательности, степени окисления элементов и эффективного заряда на атоме кислорода. Оксиды элементов с высокой электроотрицательностью имеют кислотный

характер. Чем выше окислен металл, т.е. чем выше его степень окисления, тем более кислотным характером обладает оксид.

В периодах уменьшается отрицательный эффективный заряд на атомах кислорода и осуществляется постепенный переход от основных через амфотерные к кислотным оксидам.

Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от эффективного заряда на атоме кислорода:

Оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Эффективный заряд	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,01
Кислотно-основные свойства оксида	основной	основной	амфотерный	кислотный	кислотный	кислотный	кислотный

При увеличении степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства оксида:

Mn^{+2}O	$\text{Mn}^{+3}_2\text{O}_3$	Mn^{+4}O_2	Mn^{+6}O_3	$\text{Mn}^{+7}_2\text{O}_7$
основной	амфотерный	амфотерный	кислотный	кислотный

В главных подгруппах ПС при переходе от одного элемента к другому сверху вниз наблюдается усиление основных свойств оксидов:

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
амфотерный	основной	основной	основной	основной	основной


 увеличение силы соответствующих оснований

В результате взаимодействия элемента с кислородом образуются соединения с ионной или полярной ковалентной связью. Тип химической связи в оксидах зависит главным образом от химической природы атома, его заряда и размера. Типичные металлы образуют оксиды с ионной связью. С ослаблением металлических свойств элемента в соединениях наблюдается переход от ионной связи к ковалентной полярной с постепенным снижением степени полярности и больше проявляются кислотные свойства.

В пределах периодов с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается заряд ядра атома и уменьшается его размер, что приводит к тому, что связь изменяется от ионной к полярной ковалентной, а характер высших оксидов от основных через амфотерные к кислотным.

В пределах групп с возрастанием порядкового номера элемента степень окисления не изменяется, но вследствие увеличения энергетических уровней

размер элемента возрастает. Это приводит к тому, что связь Э-О ослабевает, т.е. становится более полярной ковалентной или ионной и в пределах групп усиливаются основные свойства оксидов.

Изменение химического характера оксидов одного элемента связано с тем, что с увеличением степени окисления элемента уменьшается его размер. Это приводит к тому, что тип химической связи изменяется от ионной к полярной ковалентной. Поэтому оксиды, в которых степень окисления наиболее низкая, относятся к основным, с высшей – к кислотным, а с промежуточной – к амфотерным.

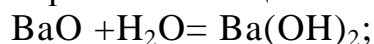
Большинство основных оксидов представляет собой твердые кристаллические вещества ионного характера, в узлах кристаллической решетки расположены ионы металлов, достаточно прочно связанные с оксид-ионами O^{2-} , поэтому оксиды типичных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения.

Близость ионных радиусов многих ионов металлов приводит к тому, что в кристаллической решетке оксидов часть ионов одного металла может быть заменена на ионы другого металла. Это приводит к тому, что для оксидов часто не выполняется закон постоянства состава и могут существовать смешанные оксиды переменного состава.

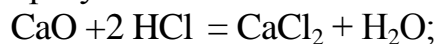
СВОЙСТВА ОКСИДОВ:

Основные:

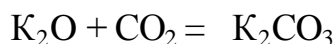
1. Оксиды активных металлов
взаимодействуют с водой с
образованием щелочей:



2. Взаимодействуют с кислотами,
образуя соли:

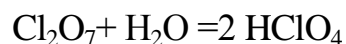


3. Взаимодействуют с
кислотными оксидами, образуя
соли:

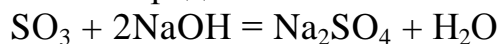


Кислотные:

1. Взаимодействуют с
водой с образованием
кислот:



2. Взаимодействуют с
основаниями с образованием
кислых и средних солей:

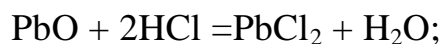


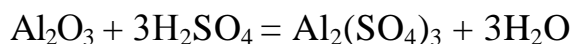
3. Взаимодействуют с
основными оксидами образуя
соли:



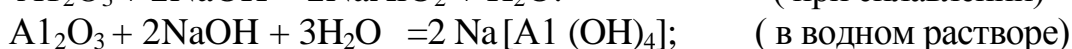
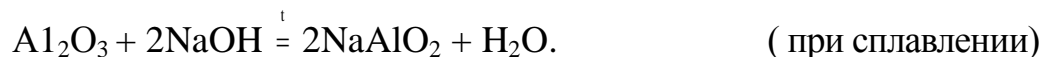
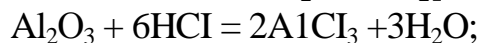
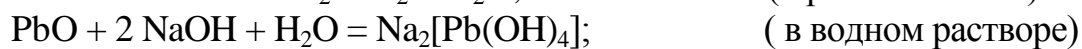
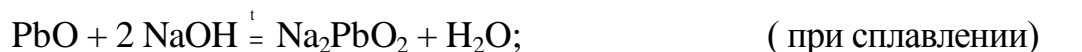
Амфотерные:

Оксид свинца и оксид алюминия, реагируя с сильной кислотой или кислотным оксидом, проявляет свойства основного оксида:





При взаимодействии с сильным основанием или основным оксидом – свойства кислотного оксида:



Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.

В периодах ПС слева направо уменьшаются основные и возрастают кислотные свойства.

Например:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
сильное основание	слабое основание	амфотерное основание	слабая кислота	средней силы кислота	сильная кислота	очень сильная кислота

В периоде происходит изменение характера ионизации гидроксидов:

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
С.О.	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус. А ⁰	0,98	0,78	0,57	0,39	0,34	0,29	0,26

В ряду степень окисления растет, эффективные ионные радиусы заметно уменьшаются и возрастает объемная плотность заряда. Поэтому поляризующее действие ионов элементов, приводящее к перераспределению электронной плотности между связями Э-О и Э-Н, возрастает в том же направлении.

В группах нарастает сила оснований:

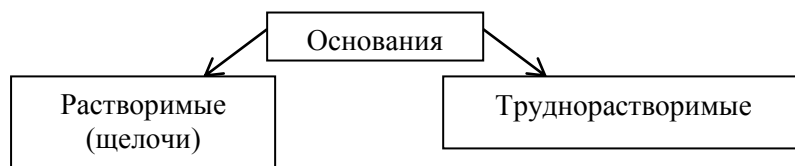
Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Ra(OH) ₂
амфотерное основание	слабое основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание

Основания - химические соединения, которые в растворе диссоциируют с образованием гидроксид ионов (ОН⁻). Общая формула оснований Me(OH)_x.

Основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония - в случае NH₄OH) и гидроксид-ионы. Никаких других анионов, кроме гидроксид-ионов, основания не образуют.

Название оснований состоит из слова "гидроксид" плюс название металла в родительном падеже. Если металл проявляет переменную степень окисления, то в скобках после названия металла указывается степень его окисления. Число гидроксид ионов определяет кислотность основания:

NaOH - гидроксид натрия (однокислотное основание);
 Fe(OH)₂ - гидроксид железа (II) (двухкислотные основания);
 NH₄OH - гидроксид аммония - растворимое слабое основание.



LiOH - гидроксид лития;
 NaOH - гидроксид натрия;
 KOH - гидроксид калия;
 RbOH - гидроксид рубидия;
 CsOH - гидроксид цезия;
 Ca(OH)₂ - гидроксид кальция;
 Sr(OH)₂ - гидроксид стронция;
 Ba(OH)₂ - гидроксид бария;

Fe(OH)₃ - гидроксид железа (III);
 Mg(OH)₂ - гидроксид магния
 Амфотерные гидроксиды:

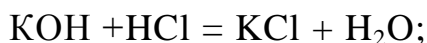
$$\text{Zn(OH)}_2 = \text{H}_2\text{ZnO}_2$$
 гидроксид цинка цинковая кислота

$$\text{Al(OH)}_3 = \text{H}_3\text{AlO}_3 = \text{HAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 гидроксид алюминия ортоалюминиевая кислота метаалюминиевая кислота

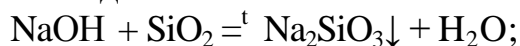
Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса - в синий цвет, бесцветного фенолфталеина - в малиновый цвет.

СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

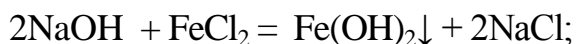
Основания реагируют
 с кислотами (реакция нейтрализации)



с кислотными оксидами

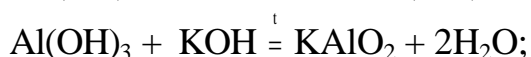
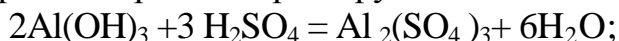


с солями



Амфотерными называются гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы H⁺ и гидроксид-ионы OH⁻. Такими являются Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₃, Be(OH)₂, Ge(OH)₂, Sn(OH)₄, Pb(OH)₂ и др.

Амфотерные гидроксиды реагируют с кислотами и основаниями



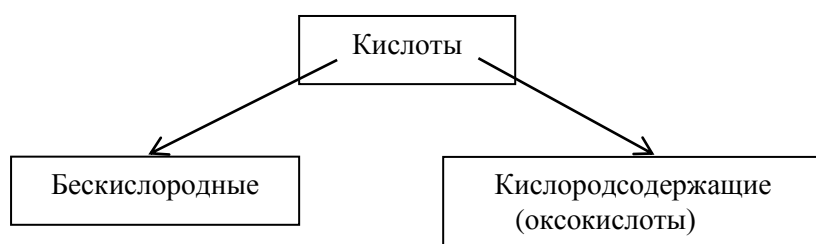
Кислоты - химические соединения, содержащие атомы водорода, способные замещаться атомами металлов. С позиций теории электролитической диссоциации к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода (H^+).

Основность кислот - число ионов водорода, которые отщепляются от молекулы кислоты при ее диссоциации или обмениваются на катионы металла при взаимодействии кислоты с основанием или с металлом. По основности кислоты делятся на одноосновные

(HNO_3 , HCl), двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т.д.

Общая формула бескислородных кислот – H_nX , где X- галоген, неорганический радикал типа CN и др. Общая формула кислородсодержащих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_m$, где Э - кислотообразующий элемент.

Кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки - анионы. Никаких других катионов, кроме ионов водорода, кислоты не образуют. Числом ионов водорода, образуемых каждой молекулой кислоты при диссоциации, определяется заряд кислотного остатка (аниона). Хлороводородная и азотная кислоты образуют только однозарядные кислотные остатки (Cl^- , NO_3^-); молекула серной кислоты (H_2SO_4) может образовать два кислотных остатка: однозарядный (HSO_4^-) и двухзарядный (SO_4^{2-}); молекула фосфорной кислоты может дать три кислотных остатка: однозарядный, двухзарядный и трехзарядный (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}).



HF -
 фтороводородная
 HCl -
 хлороводородная;
 HI -
 иодоводородная;
 HBr -
 бромоводородная;

H_3BO_3 - ортоборная;
 HBO_2 - метаборная
 H_2CO_3 - угольная;
 H_2SiO_3 - метакремниевая
 HNO_3 - азотная;
 HNO_2 - азотистая;
 H_3PO_4 - ортофосфорная;
 HPO_3 - метафосфорная;

H_2S -	H_2SO_4 - серная;
сероводородная;	H_2SO_3 - сернистая;
HCN -	HMnO_4 - марганцовая;
циановодородная.	HClO_4 - хлорная;
	CH_3COOH - уксусная;
	HCOOH - муравьиная

Название бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотобразующего элемента (или к названию группы атомов, например, CN – циан), суффикс -о- и окончание –водород-: HCl – хлороводород, H_2Se – селеноводород, HCN - циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисленности, оканчивается на -ная- или -овая-; например, H_2SO_4 – серная кислота, HClO_4 – хлорная кислота, H_3AsO_4 – мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: -оватая- (HClO_3 – хлорноватая кислота), -истая- (HClO_2 – хлористая кислота), -оватистая- (HClO – хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисленности, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисленности элемента, получает окончание -истая- (HNO_3 – азотная кислота, HNO_2 – азотистая кислота).

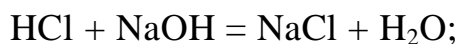
Одному и тому же кислотному оксиду (например, P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и H_3PO_4). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка -мета-, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода – приставка -орто- (HPO_3 – метафосфорная кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – двуфосфорная кислота, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – четырехборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов —O—O— . Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название – надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой -пероксо- и, если необходимо, русской числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например, H_2SO_5 – пероксосерная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодвусерная кислота.

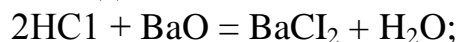
СВОЙСТВА КИСЛОТ:

Кислоты реагируют:

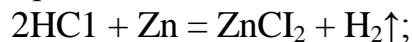
с основаниями (реакция нейтрализации)



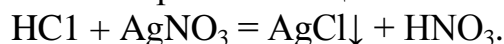
с основными оксидами



с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняя водород из кислот



с солями с образованием слабого электролита, нерастворимого соединения или газообразного вещества



Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.

Соли - сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения ионов водорода кислоты ионами металла или гидроксид ионов основания кислотными остатками.

Соли в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие, более сложные катионы: NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ и кислотные остатки. Соли подразделяются на следующие типы:

Соли					
средние	кислые	основные	двойные	смешанные	комплексные
Na_2SO_4	KHSO_3	CuOHCl	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	CaOCl_2	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4]$

Комплексные соли – соли, имеющие сложные катионы или анионы, в которых связь образована по донорно-акцепторному механизму (например: $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$).

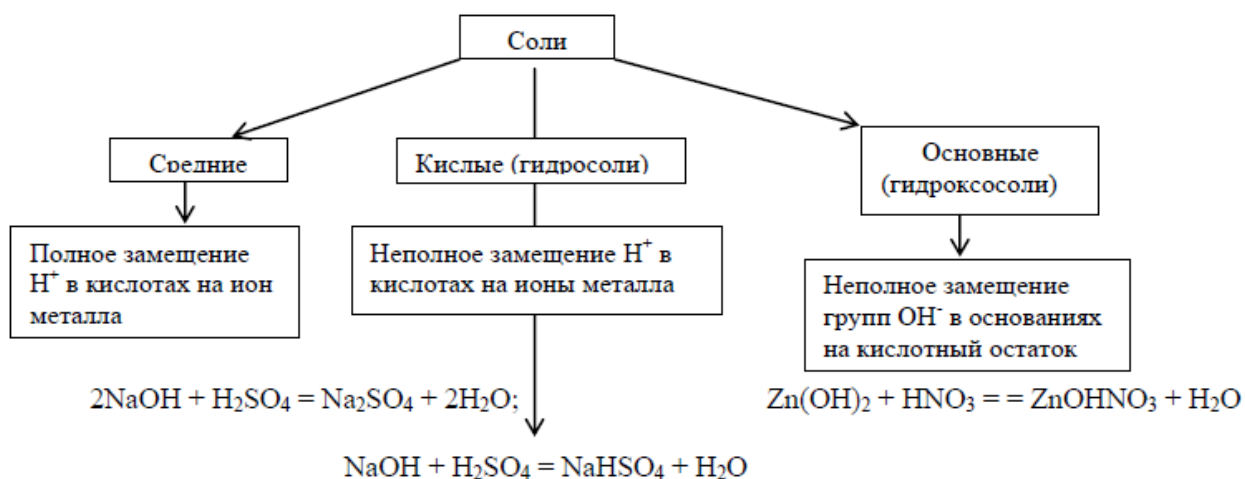
Двойными называют соли, образованные разными катионами и одним и тем же анионом: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат калия-алюминия. Двойные соли K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ отличается от комплексной тем, что находящиеся в кристаллической решетке комплексные ионы не способны к самостоятельному существованию в растворах, где они полностью распадаются на составные части.

Например: диссоциация двойной соли $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$

диссоциация комплексной соли $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] = 4\text{K}^+ + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Смешанными называют соли, образованные одним и тем же катионом, но разными анионами CaOCl_2 или $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – хлорид-гипохлорид кальция.

Одним из способов получения солей является взаимодействие кислот и оснований.



Тип солей		
средние	основные	кислые
Al ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ SiO ₃	FeOHCl Al(OH) ₂ NO ₃	NaHS KH ₂ PO ₄

Номенклатура:

Название соли отражает название металла и латинское название кислотного остатка. Латинское название кислотного остатка происходит обычно от латинского названия элемента, образующего кислоту. При этом название соли бескислородной кислоты имеет окончание – **ид**: **K₂S** – **сульфид калия**; а кислородосодержащий кислоты – **ат** в случае высшей степени окисления кислотообразующего элемента: **Na₂S⁺⁶O₄** – **сульфат натрия**; и в случае более низкой его степени окисления – **ит**: **Na₂S⁺⁴O₃** – **сульфит натрия**

Для солей образованных металлами с переменной степенью окисления, степень окисления металла указывают в скобках, как в оксидах или в основаниях:

FeSO₄ – **сульфат железа (II)**,

Fe₂(SO₄)₃ – **сульфат железа (III)**,

Ni(NO₃)₂ – **нитрат никеля (II)**;

Название кислой соли имеет приставку **гидро-**, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода; если таких незамещенных атомов два или больше, то их число обозначается греческими числительными (ди-, три- и т.д.).

Так, **Na₂HPO₄** называется **гидроортофосфатом натрия**,

NaH₂PO₄ – **дигидроортофосфатом натрия**,

KHSO₃ – **гидросульфит калия**;

Основная соль характеризуется приставкой **гидроксо-**, указывающей на наличие незамещенных гидроксильных групп.

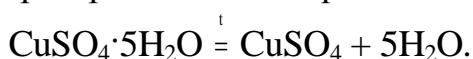
Например, AlOHCl_2 – хлорид гидроксоалюминия,
 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксоалюминия,
 CuOHCl – хлорид гидроксомеди(II),
 $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксоцинка ,
 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксожелеза (III);

Кислоты и их соли

Формула кислоты	Формула аниона	Название аниона
HBO_2	BO_2^-	Метаборат
H_3BO_3	BO_3^{3-}	Ортоборат
H_2SO_4	SO_4^{2-}	Сульфат
H_2SO_3	SO_3^{2-}	Сульфит
HNO_3	NO_3^-	Нитрат
HNO_2	NO_2^-	Нитрит
H_2CO_3	CO_3^{2-}	Карбонат
H_2SiO_3	SiO_3^{2-}	Метасиликат
H_3PO_4	PO_4^{3-}	Ортофосфат
HPO_3	PO_3^-	Метафосфат
HF	F^-	Фторид
HCl	Cl^-	Хлорид
HBr	Br^-	Бромид
HI	I^-	Иодид
H_2S	S^{2-}	Сульфид
HCN	CN^-	Цианид

При растворении солей в воде образуются промежуточные соединения – гидраты. Иногда гидраты могут быть такими прочными, что при выделении растворенного вещества из раствора вода входит в состав растущего кристалла в химически связанном виде. Такие кристаллы называются кристаллогидратами : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

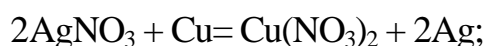
При прокаливании кристаллогидратов протекает реакция:



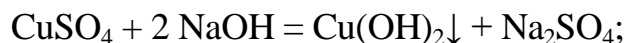
СВОЙСТВА СОЛЕЙ

Соли взаимодействуют:

с металлами, стоящими в ряду напряжений до металла, катион которого входит в состав соли



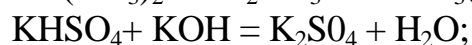
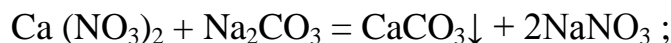
с основаниями



с кислотами



с солями



Рассмотрим пример названия основных классов неорганических соединений и составления их формул:

а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: Na_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, K_2SiO_3

б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (II), гидроксид стронция, нитрат хрома (III), дигидроортофосфат алюминия.

Ответ:

а) $\text{Na}^+ \text{O}^{2-}$ - оксид натрия

$\text{Al}^{+3}(\text{O}^{2-} \text{H}^+)_3$ - гидроксид алюминия

$\text{H}^+ \text{C}^{+4} \text{O}^{2-}_3$ - угольная кислота

$\text{Na}^+ \text{H}^+ \text{P}^{+5} \text{O}^{2-}_4$ - гидроортофосфат натрия

$(\text{Fe}^{+2} \text{O}^{2-} \text{H}^+)_2 \text{S}^{+6} \text{O}^{2-}_4$ - сульфат гидроксожелеза (II)

$\text{K}^+ \text{Si}^{+4} \text{O}^{2-}_3$ - метасиликат калия

б) Формулы химических соединений:

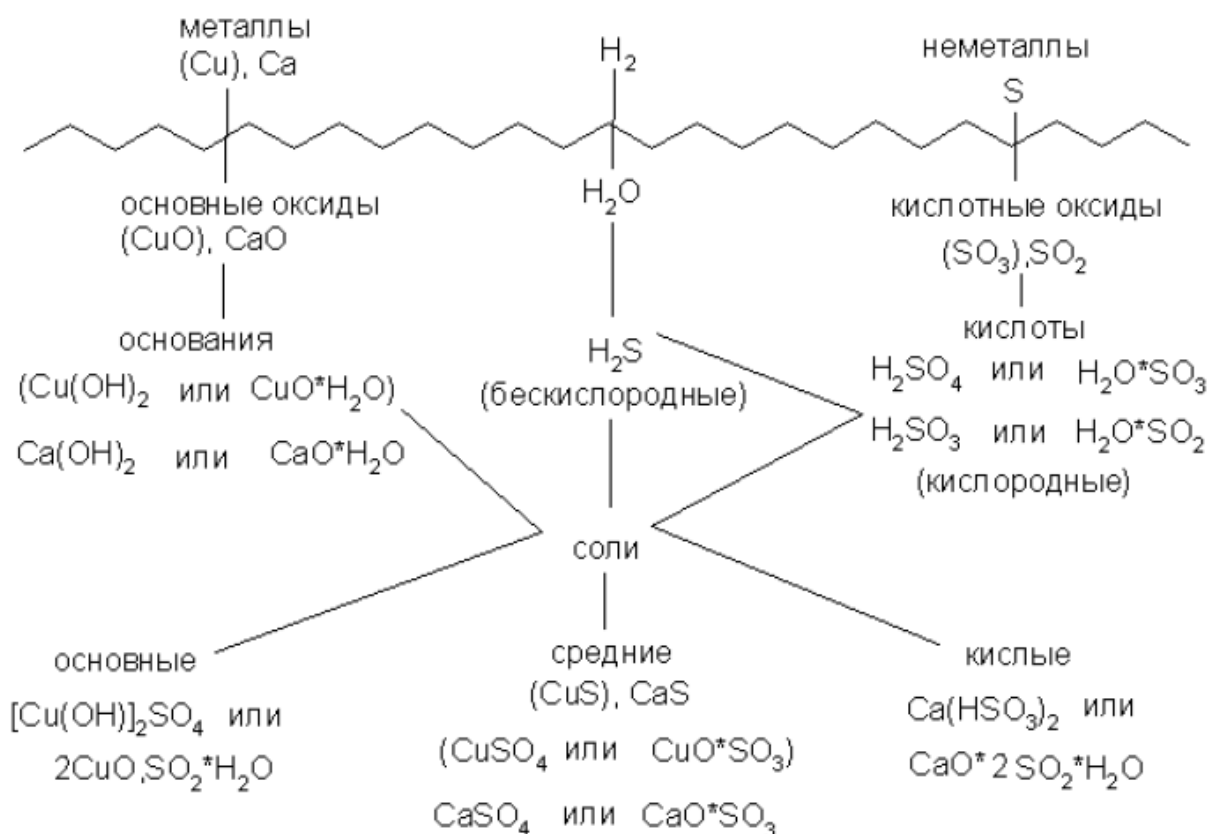
оксид марганца (II) - MnO

гидроксид стронция- $\text{Sr}(\text{OH})_2$

нитрат хрома (III)- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

дигидроортофосфат алюминия- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

Между различными классами соединений существует генетическая связь. Из соединений одного класса можно получить соединения другого класса.



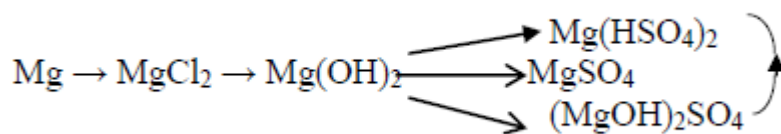
В верхней части схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время, до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа — гелия — ему недостает также одного электрона, что роднит его с галогенами.

Волнистая черта отделяет простые вещества от сложных; она символизирует, что «пересечение» этой границы обязательно затрагивает валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения — основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для неметаллов, кислотные оксиды и кислоты. Водород, помещенный в верхней части схемы, дает очень специфический, идеально амфотерный оксид — воду H₂O, которая в комбинации с основным оксидом дает основание, а с кислотным — кислоту. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой — комбинации основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций — как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие разным половинам схемы.

НАПРИМЕР:



1. $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$
2. $\text{MgCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Mg(OH)}_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$
3. $\text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Mg(HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{MgOH})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Mg(HSO}_4)_2 + \text{Mg(OH)}_2 = 2\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2.2 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Растворы. Молярная концентрация. Моляльность.

Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора. Титр раствора вещества.

Растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, содержащие не менее двух компонентов. Среди компонентов раствора выделяют один, который считают растворителем; другие компоненты раствора считают растворенными веществами.

В широком смысле под растворами понимаются гомогенные системы в любом агрегатном состоянии. Под твердыми растворами понимают системы переменного состава, в которых различные атомы образуют общую кристаллическую решетку. Примерами твердых растворов с полной взаимной растворимостью могут служить сплавы серебра с золотом или меди с никелем. Газовые растворы – это смеси любых количеств различных газов.

В химической практике более важны жидкие растворы, которые представляют собой гомогенные смеси, приготовленные на основе жидкого растворителя. Наиболее распространенным и широко применяемым растворителем является вода. Кроме нее, в качестве жидких растворителей часто применяют органические жидкости: этанол, ацетон, бензол и др. Важно то, что после смешивания жидкого растворителя и растворенного вещества в любом агрегатном состоянии, образующаяся гомогенная смесь (раствор) остается жидкой.

При смешивании жидких веществ и воды, растворителем, как правило, считают воду, даже если ее количество в системе меньше, чем других жидких веществ. Например, при добавлении 70 г жидкой серной кислоты к 30 г воды

образуется 70%-ный раствор H_2SO_4 в воде. Если же смешиваются две неводные жидкости, то жидкость, взятая в большем количестве, считается растворителем.

Растворы подразделяют на истинные и коллоидные. В истинном растворе дробление частиц растворенного вещества осуществляется до размеров молекул (молекулярно-дисперсная система), которые невидимы ни визуально, ни с помощью микроскопа. В коллоидных растворах размер частиц растворенного вещества составляет примерно от $1 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м (коллоидно-дисперсная система). Такие частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа.

Способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления (для газов).

Растворимость веществ в воде обычно измеряют массой вещества (г), которая может максимально раствориться в 100 г воды при данной температуре. Визуальным показателем максимальной растворимости вещества является наличие осадка, над которым находится прозрачный раствор. Система, представляющая собой раствор над осадком, является устойчивой равновесной системой. Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, называется насыщенным. Растворимость вещества обозначается буквой s , верхним индексом указывается температура растворения.

$s(\text{CuSO}_4) = 14,3^0; 20,5^{20}$, что означает, что при температуре 0°C в 100 г H_2O растворяется максимально 14,3 г CuSO_4 , а при температуре 20°C – 20,5 г CuSO_4 .

Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 1 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым (Р), например, $s(\text{CuSO}_4) = 20,5^{20}$, если от 0,1 до 1 г – малорастворимым (М), $s(\text{CuSO}_4) = 0,16^{20}$, если менее 0,1 г – практически нерастворимым (Н), например, $s(\text{BaSO}_4) = 0,00022^{18}$.

Растворимость большинства твердых и жидких веществ в воде с ростом температуры увеличивается. Так, для сульфата меди (II) при возрастании температуры от 0 до 25°C растворимость возрастает в 1,56 раза.

Понижение растворимости с ростом температуры наблюдается лишь для немногих веществ, например, сульфата натрия, гипса, гидроксида кальция (гашеная известь). Для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, например, с ростом температуры от 0 до 25°C растворимость уменьшается в 1,14 раза.

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Так, растворимость азота составляет $2,35 \text{ см}^3$ в 100 г H_2O при температуре 0°C и $1,43 \text{ см}^3$ при температуре 25°C .

В некоторых случаях раствор может удерживать больше растворенного вещества, чем это продиктовано величиной растворимости. Такой раствор называется пересыщенным. Пересыщенные растворы представляют собой неустойчивые, неравновесные системы. При введении, например “затравки” – кристаллика твердого растворяемого вещества, избыточное количество этого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Ненасыщенным раствором называется такой раствор, в котором можно еще растворить добавочное количество растворяемого вещества, т.е. в таких растворах нет осадка.

Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с разбавленным и концентрированным. Разбавленные растворы – растворы с небольшим содержанием растворенного вещества, концентрированные растворы – растворы с большим содержанием растворенного вещества. Понятие разбавленный и концентрированный растворы являются не количественными, а качественными понятиями, это относительные понятия, выражающие только соотношение количеств растворенного вещества и растворителя. Насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а растворы хорошо растворимых веществ – даже ненасыщенные, являются довольно концентрированными.

Например, в 100 г воды максимально растворяется всего 0,97 г бромида свинца (II) при 25°C. Таким образом, насыщенный раствор PbBr_2 является разбавленным.

При растворении наблюдается взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, называемое **сольватацией**. Частный случай взаимодействия растворенного вещества с водой называется **гидратацией**. Процессы сольватации включают взаимодействие различной природы от слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей до сильных координационных взаимодействий. Так, при растворении хлорида железа (III) в воде, образующийся при диссоциации ион Fe^{3+} , образует прочную комплексную частицу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При испарении воды из раствора выделяется не безводный FeCl_3 , а кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$). Следствием химического взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом является поглощение или выделение теплоты, наблюдаемое при растворении. Так, при растворении 1 моль $\text{HCl}_{(г)}$ в воде выделяется тепловая энергия в количестве 75 кДж.

Состав растворов количественно характеризует следующими величинами:

Моляльность раствора (обозначение $C_m(\text{В})$, единица измерения – моль/кг). Выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (воды):

$$C_m(B) = \frac{n_B \cdot 1000}{m_{p-тель}} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{p-тель}}, \text{ моль/кг}$$

где m_B и $m_{p-тель}$ – масса растворенного вещества и растворителя, г; M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например: Определить моляльность раствора, если в 200 г этого раствора, содержится 16 г NaOH:

$$C_m(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{16 \cdot 1000}{40 \cdot (200 - 16)} = 2,17 \text{ моль/кг};$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль}.$$

Массовая доля растворенного вещества (B) (обозначение ω_B , единица измерения – доля от единицы или процент, % масс.). Определяется отношением массы растворенного вещества (m_B) к массе раствора ($m_{p-ра}$)

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}, \quad \omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

$$m_{p-ра} = m_B + m_{p-теля}$$

Масса раствора ($m_{p-ра}$) связана с объемом раствора ($V_{p-ра}$) следующей формулой:

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра},$$

где ρ – плотность раствора, г/см³, ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$).

Пример 1: Сколько граммов Na_2CO_3 потребуется для приготовления 500 см³ 5%-ного раствора, плотность которого $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$.

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{p-ра}} 100\%$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{p-ра}}{100} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{p-ра} \cdot \rho}{100} = \frac{5\% \cdot 500 \cdot 1,06}{100\%} = 26,5 \text{ г}$$

Пример 2: Рассчитать массовую долю соли в растворе (% масс.), если имеется раствор, содержащий 25 г NH_4NO_3 в 985 г H_2O .

$$\omega_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 100\%}{m_{p-ра}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 100\%}{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{25 \cdot 100\%}{25 + 985} = 2,48\%$$

Молярная доля растворенного вещества (В) (обозначение χ_B , безразмерная величина). Определяется как отношение числа моль растворенного вещества (n_B) к сумме числа моль растворенного вещества (n_B) и числа моль растворителя (воды).

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{р-тель}}} = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_{\text{р-теля}} / M_{\text{р-теля}}} \quad \text{безразмерная величина}$$

где m_B и $m_{\text{р-тель}}$ – соответственно массы растворенного вещества и растворителя, г;

M_B и $M_{\text{р-тель}}$ – соответственно молярные массы растворенного вещества и растворителя, г/моль.

Пример 1: Определить молярную долю глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в водном растворе с массовой долей 10%.

$$\chi_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6} / M_{C_6H_{12}O_6}}{m_{C_6H_{12}O_6} / M_{C_6H_{12}O_6} + m_{H_2O} / M_{H_2O}} = \frac{10/180}{10/180 + (100-10)/18} = 0,011$$

$$m_{H_2O} = (100-10), \text{г.}$$

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ г/моль.}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}$$

Пример 2: Рассчитать молярную долю соли в растворе, полученном растворением 5,85 г NaCl в 360 г H_2O .

$$\chi_{NaCl} = \frac{m_{NaCl} / M_{NaCl}}{m_{NaCl} / M_{NaCl} + m_{H_2O} / M_{H_2O}} = \frac{5,85 / 58,5}{5,85 / 58,5 + 360 / 18} = 0,00498$$

Титр растворенного вещества (В) (обозначение - T_B , единица измерения - г/см³) Это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества (m_B), содержащейся в 1 см³ раствора.

$$T_B = \frac{m_B}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/см}^3$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, см³;

m_B – масса растворенного вещества, г

Не следует путать титр раствора и плотность раствора на основании схожести формулы и одинаковой размерности. Плотность раствора ($\rho_{\text{р-ра}}$) – это

масса единицы объема раствора. Чтобы рассчитать плотность раствора необходимо массу некоторого образца раствора разделить на его объем.

$$\rho_{p-pa} = m_{p-pa} / V_{p-pa}, \quad (\text{г/ см}^3)$$

Например: Определить титр раствора, если в 500 см³ этого раствора содержится 0,02 моль NiCl₂.

$$T_B = \frac{m_{\text{NiCl}_2}}{V_{p-pa}} = \frac{n_{\text{NiCl}_2} \cdot M_{\text{NiCl}_2}}{V_{p-pa}} = \frac{0,02 \cdot 130}{500} = 0,0052 \text{ г/см}^3,$$

$$M_{\text{NiCl}_2} = 130 \text{ г/моль}.$$

Признаки дисперсных систем (коллоидных растворов, гидрозолей)

Основными признаками дисперсных систем, определяющими их особые свойства, являются гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность (многофазность) выступает как признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности (*поверхностного слоя*), на которой протекают поверхностные процессы и явления, которые не только определяют граничную между фазами область, но и обуславливают коллоидное состояние вещества. Гетерогенность определяет наличие поверхностей раздела и обуславливает характерные свойства дисперсных систем. Следует учитывать, что гетерогенность определяет качественные, но не количественные отличия дисперсных систем от однородных систем (например, растворов).

Вторым (количественным) признаком дисперсных систем является *дисперсность*, которая определяется размерами и формой частиц дисперсности. Эти частицы могут иметь различную форму:

сферическую, кубическую, прямоугольную, цилиндрическую, чаще всего — неправильную, причем в одной и той же дисперсной системе частицы ДФ могут иметь различную форму и размеры. Дисперсные системы, размер частиц ДФ которых (дисперсность) одинаков, называют монодисперсными системами, содержащие частицы различных размеров (дисперсности), называют полидисперсными. Величина дисперсности системы (D) связана с эффективным диаметром (размером) частиц дисперсной фазы (a) соотношением

$$D = \frac{l}{a} \quad (1)$$

Эффективный диаметр сферических частиц равен их диаметру, кубических - длине ребра куба. Если частицы ДФ имеют форму нити, то их эффективный размер равен диаметру нити; под эффективным размером (диаметром) пленок понимают их толщину (δ).

Удельную поверхность, являющуюся количественной характеристикой дисперсности, или степени раздробленности системы, обычно определяют как отношение общей поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, или поверхности раздела фаз ДФ/ДСр) ($S_{\text{общ}}$) к массе дисперсной фазы (m):

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}, [S_{\text{уд}}] = \text{м}^2 / \text{г} \quad (2)$$

при этом уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, частицы ДФ которой объемны и имеют сферическую или кубическую форму, принимает вид

$$D = \frac{S_{\text{уд}} \rho}{6} \quad (3)$$

Иногда удельную поверхность определяют как отношение межфазной поверхности ($S_{\text{общ}}$) к объему дисперсной фазы (V):

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V}, [S_{\text{уд}}] = \text{м}^2 / \text{м}^3, \text{ или } \text{м}^{-1} \quad (4)$$

тогда уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, выглядит следующим образом:

$$D = \frac{S_{\text{уд}}}{6}$$

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы могут быть классифицированы на виды (группы, классы) различным образом. Рассмотрим основные пять видов классификации дисперсных систем.

В соответствии с характером взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Первые характеризуются сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, вследствие чего термодинамически устойчивы и могут образовываться самопроизвольно ($\Delta G_{\text{обр}} < 0$). В лиофобных системах взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды слабое, такие системы термодинамически неустойчивы, и для их получения необходимо затратить некоторую, порой довольно большую, энергию ($\Delta G_{\text{обр}} > 0$).

Исходя из кинетических свойств дисперсной фазы (по степени свободы, подвижности частиц ДФ), различают свободно-дисперсные и связнодисперсные системы. В первых частицы ДФ не связаны друг с другом (или с

дисперсионной средой) и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. К таким системам относятся золи, разбавленные эмульсии,

К таким системам относятся золи, разбавленные эмульсии, аэрозоли. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы сильно взаимодействуют друг с другом либо с молекулами дисперсионной среды, в результате чего не могут свободно перемещаться по ее объему. Примерами таких систем являются гели, пасты и высококонцентрированные эмульсии. К связнодисперсным системам относятся также системы, в которых дисперсионная среда характеризуется очень высокой вязкостью, вследствие чего перемещение частиц дисперсной фазы по ее объему затруднено (а на практике почти невозможно). Такими системами являются дисперсные системы с твердой дисперсионной средой (твердые пены, минералы и т. д.).

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды выделяют девять видов дисперсных систем, обозначаемых в виде дроби, в которой в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы (ДФ), а в знаменателе - дисперсионной, среды (ДСр): ДФ/ДСр (таблица).

По размеру частиц дисперсной фазы различают грубодисперсные (макрогетерогенные), микродисперсные (микрогетерогенные) и ультрамикродисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы. В первых средний размер частиц дисперсной фазы превышает 10^{-5} м ($a > 10$ мкм), во вторых может изменяться в пределах 10^{-5} - 10^{-7} м ($0,1$ мкм $< a < 10$ мкм), в третьих составляет 10^{-7} - 10^{-9} м (1 нм $< a < 100$ нм). Таким образом, можно сказать, что грубодисперсные системы содержат частицы миллиметрового размера, микродисперсные системы - микрометрового, а ультрамикродисперсные системы - нанометрового размера. Учитывая это, ультрамикродисперсные системы в последнее время часто называют *нанодисперсными* и рассматривают их не только в рамках коллоидной химии, но и в рамках новых дисциплин, появившихся в последние несколько десятилетий, — *нанохимии*, *нанофизики* и т. д.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние		Обозначение ДС	Примеры ДС
Дф	ДСр		
т	т	Т/Т	Композиты, минералы, ситаллы, бетон
ж		Ж/Т	Почвы, грунты
г		Г/Т	Твердые пены, пористые катализаторы или адсорбенты
т	ж	Т/Ж	Суспензии, золи, пасты, гели, пульпы, взвеси
ж		Ж/Ж	Эмульсии
г		Г/Ж	Жидкие пены, газовые эмульсии
т	г	Т/Г	Пыли, дымы, порошки, твердые аэрозоли
ж		Ж/Г	Туманы, облака, жидкие аэрозоли
г		Г/Г	Могут образовываться только при больших давлениях и в ограниченном объеме систем

Дисперсность коллоидных частиц (частиц дисперсной фазы) j может проявляться в различном *количестве направлений*. Если частички дисперсной системы дисперсны в трех направлениях (капли, пузырьки, твердые частицы), то такие системы называют *трехмернодисперсными* (дисперсность проявляется во всех направлениях, она изотропна). К таким системам относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, а также сферические мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Если частицы дисперсной фазы в одном направлении имеют макроразмеры (протяженны), а в двух других - дисперсны (нити, волокна), то данные системы называют *двумернодисперсными* (дисперсность анизотропна и проявляется только в двух направлениях). Примерами таких систем являются капилляры, пористые тела, цилиндрические мицеллы, а также открытые в последнее время нанотрубки. Если дисперсная фаза дисперсна только в одном направлении, а в двух других макрогетерогенна (пленки, мембраны), то такие системы являются *одномернодисперсными* (дисперсность анизотропна и проявляется только в одном направлении). К этим системам относятся *пленки Лэнгмюра* — *Блоджетт*, тонкие жидкие (или твердые) пленки, адсорбционные слои, а также пластинчатые мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ.

Способы получения дисперсных систем

Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две основные группы: диспергирование (top down), конденсация (физическая и химическая) (bottom up). Иногда в отдельную ч группу выделяют

пептизацию (адсорбционная, диссолюционная и химическая), являющуюся, по сути, разновидностью метода диспергирования.

Диспергирование

Для облегчения процесса измельчения твердых тел используют так называемые *понижители твердости (прочности)*. В качестве понижителей прочности выступают:

- жидкие или легкоплавкие металлы (при разрушении, например резании или шлифовке, твердых тугоплавких металлов);
- растворы электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) просто вода (при измельчении неорганических минералов);
- органические вещества (разрушение органических монокристаллов и материалов);

Физическая и химическая конденсация

При *физической конденсации* пересыщение в системе достигается физическими методами - уменьшением температуры увеличением давления и т. д.

При *химической конденсации* новая фаза также образуется в пересыщенном растворе, однако пересыщение в данном случае достигается в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления (ОВР) в ходе которой образуется труднорастворимое соединение (или газ):

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

Виды устойчивости

Под *устойчивостью дисперсных систем* понимают постоянство их свойств (в первую очередь, дисперсности, распределения частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды и характера межчастичных взаимодействий) во времени. При этом имеется в виду устойчивость ДС по отношению к агрегации (или укрупнению), а также к осаждению (всплыванию) частиц ДФ. Принято различать *агрегативную (АУ)* и *седиментационную устойчивость (СУ)* дисперсных систем.

Под *седиментационной устойчивостью* понимают способность дисперсных систем сохранять равномерное и постоянное во времени распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды; таким образом, седиментационная устойчивость – это устойчивость дисперсной системы к разделению фаз. Потеря седиментационной устойчивости приводит к оседанию ($\rho_{ДФ} > \rho_{ДСР}$ прямая седиментация) или всплыванию частиц дисперсной фазы ($\rho_{ДФ} < \rho_{ДСР}$ обратная седиментация);

индивидуальность частиц дисперсной фазы при седиментации в общем случае сохраняется (рис. 1)

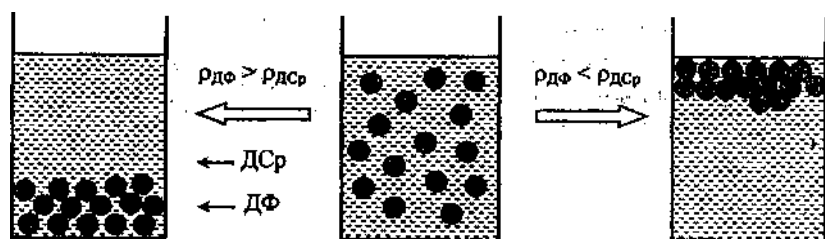


Рисунок 1 - Потеря дисперсной системой седиментационной устойчивости в результате прямой ($\rho_{ДФ} > \rho_{ДСр}$) и обратной ($\rho_{ДФ} < \rho_{ДСр}$) седиментации

Под агрегативной устойчивостью понимают способность дисперсной системы сохранять постоянную во времени дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что в зависимости от условий их образования ДС разделяют на лиофильные и лиофобные. Первые характеризуются интенсивным взаимодействием частиц ДФ и молекул ДСр, вследствие чего образуются при самопроизвольном диспергировании одной из фаз и являются термодинамически, а следовательно, и агрегативно устойчивыми. Образование лиофобных дисперсных систем происходит с высокими энергозатратами, в результате чего эти системы обладают избытком поверхностной энергии и в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц ДФ, приводящие к снижению поверхностной энергии за счет уменьшения площади межфазной поверхности. Леофобные системы являются агрегативно неустойчивыми.

Наиболее характерным и общим для дисперсных систем способом укрупнения частиц является коагуляция, в результате которой отдельные частицы ДФ слипаются (сливаются) (рис. 2).

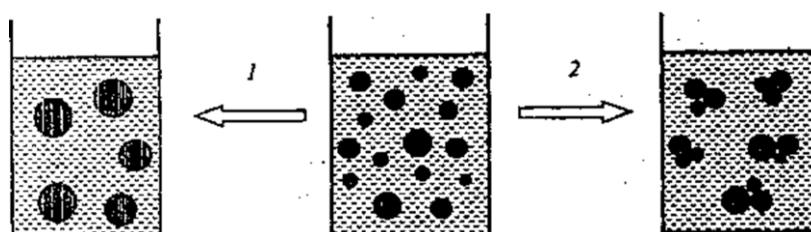


Рисунок 2 - Потеря дисперсной системой агрегативной устойчивости в ходе изотермической перегонки (1) или коагуляции (2)

Молекулы (атомы, ионы) поверхностного слоя жидких и твердых тел обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами, расположенными в

объеме фазы, вследствие нескомпенсированности молекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя, т.е. состояние молекул вещества в поверхностном слое и внутри фазы различно. Для молекул поверхностного слоя равнодействующих молекулярных сил F не равна нулю и направлена в сторону жидкости (рис. 1 «Поверхностные явления»).

Количественной мерой избыточной поверхностной энергией является поверхностное натяжение σ : Дж/м². Для индивидуальных жидкостей поверхностное натяжение представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

где G_s – поверхностная энергия Гиббса, Дж;

S – площадь поверхностного раздела фаз, м²

Факторы устойчивости дисперсных систем

Различают термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем. Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то основными факторами, обеспечивающими устойчивость ДС (при сохранении площади межфазной поверхности), будут те, которые снижают поверхностное натяжение. Эти факторы относят к термодинамическим, они уменьшают вероятность эффективных столкновений частиц ДФ, создают потенциальные барьеры, замедляющие или даже исключают процесс коагуляции.

Кинетические факторы снижают скорость коагуляции и связаны, в основном, с термодинамическими свойствами дисперсионной среды: с замедлением движения частиц ДФ, вытекания и разрушения прослоек между ними.

К термодинамическим факторам устойчивости относят электростатический, адсорбционно-сольватный и энтропийный факторы, к кинетическим – структурно-механический и гидродинамический.

Электростатический фактор состоит из уменьшения межфазного поверхностного натяжения за счет возникновения двойного и электрического слоя на границе раздела фаз.. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности, обусловлено поверхностной диссоциацией, адсорбцией, ионов, иди другими факторами (см. подразд. 9.1). Чем больше заряды внутренней и внешней частей ДЭС, тем более агрегативно устойчивой является дисперсная система

Адсорбционно-сольватный фактор заключается в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц ДФ с дисперсионной средой (благодаря адсорбции сольватации) в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса. Если в

дисперсную систему вводить ПАВ (низкомолекулярные), то их молекулы (или ионы), адсорбируясь на поверхности частиц ДФ, снижают поверхностное натяжение на межфазной границе и увеличивают АУ дисперсной системы.

Энтропийный фактор действует в системах, в которых частицы или их поверхностные слои участвуют в тепловом движении. Сущность его состоит в стремлений дисперсной фазы к равномерному распределению по всему объему дисперсной системы (аналогично равномерному распределению растворенного вещества в истинных растворах). Если на поверхности частиц ДФ адсорбируются молекулы (или ионы) среднецепочечных ПАВ или ВМС, то стремление углеводородных хвостов этих молекул (ионов) к наибольшей свободе (беспорядку) также повышает устойчивость дисперсной системы за счет энтропийного фактора.

Действие структурно-механического фактора обусловлено тем, что образующиеся вследствие адсорбции ионов, молекул ПАВ и дисперсионной среды на поверхности частиц дисперсной фазы плёнки обладают упругостью и метрической прочностью; разрушение этих пленок требует затрат энергии и времени, что замедляет процесс агрегации частиц ДФ. Действие этого фактора сильнее всего проявляется при введении в дисперсную систему ВМС, молекулы (ионы) которых адсорбируясь на поверхности частиц ДФ, длинными хвостами как бы «обволакивают» их, капсулируя частицы дисперсной фазы и тем самым предотвращая их слипание. Преимущественно за счет структурно-механического фактора обеспечивается так называемая «коллоидная защита» гидрозолей (подразд. «Коагуляция»).

Гидродинамический фактор снижает скорость коагуляции благодаря увеличению вязкости дисперсионной среды и плотностей ДФ и ДСр. Введение в Дисперсные системы сахаров (являющихся поверхностно-неактивными, т. е. не способными адсорбироваться на поверхности раздела фаз) приводит к росту вязкости и плотности дисперсионной среды и часто используется для увеличения агрегативной устойчивости дисперсных систем различной природы.

Для реальных систем, впрочем, наиболее характерно смешанное действие, когда агрегативная устойчивость ДС обеспечивается не одним фактором, а их комплексом. Наиболее высокая устойчивость дисперсных систем наблюдается при совокупности действия термодинамических и кинетических факторов.

Коагуляция. Порог коагуляции.

Факторы, вызывающие коагуляцию гидрозолей

Напомним, что коагуляцией называют процесс слипания частиц дисперсной фазы, протекающий под действием различных факторов: изменения Температуры, механического или акустического (ультразвукового) воздействия на систему, изменения концентрации частиц дисперсной фазы в

дисперсионной среде, а также при добавлении в дисперсную систему различных электролитов.

Любой из перечисленных факторов может оказывать коагулирующее, так и стабилизирующее воздействие на дисперсную систему. Так, повышение температуры, с одной стороны, приводит к увеличению интенсивности броуновского движения частиц ДФ, что облегчает преодоление ими потенциального барьера (U) и ускоряет процесс коагуляции; с другой стороны, с ростом температуры усиливается стабилизация системы за счет энтропийного фактора устойчивости. Добавление в дисперсную систему электролитов, как правило, вызывает сжатие диффузного слоя противоионов (λ) и, как следствие, уменьшение адсорбционного потенциала (ϕ_δ), что снижает агрегативную устойчивость ДС; вместе с тем в ряде случаев специфическая адсорбция ионов электролитов на поверхности компактного агрегата приводит к росту sr_8 и повышению агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Коагуляцию гидрозолей на практике обычно осуществляют при помощи электролитов-коагуляторов, вследствие этого наибольшее практическое значение имеет коагуляция золей электролитами, или электролитная коагуляция.

Важнейшей характеристикой электролитной коагуляции является порог коагуляции под которым в соответствии с теорией ДЛФО понимают минимальную концентрацию электролита-коагулятора в дисперсной системе, при которой начинается коагуляция (медленная) гидрозоля (c_m). Для осуществления быстрой коагуляции необходимо достичь в ДС такого значения концентрации электролита-коагулятора, при котором (c_b) скорость коагуляции достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации электролита уже не изменяется (рис. 3).

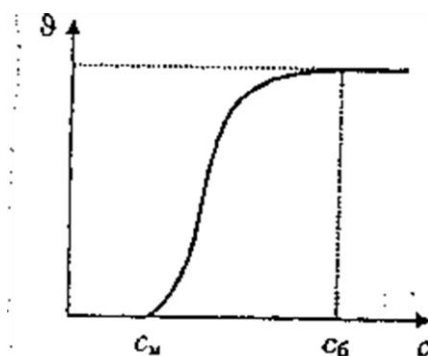


Рисунок 3 – Зависимость скорости коагуляции δ от концентрации электролита-коагулятора (c): c_m и c_b - пороги медленной и быстрой коагуляции соответственно

Величина порога коагуляции существенно зависит от момента его фиксирования, метода наблюдения за коагуляцией, а также от концентрации гидрозоля, поэтому важно указывать все условия определения этой величины.

На практике из соображений удобства под *порогом медленной коагуляции* обычно понимают минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к одному литру дисперсной системы (гидрозоля), чтобы за определённый промежуток времени можно было наблюдать видимый эффект коагуляции этого гидрозоля (помутнение, выпадение осадка, изменение окраски). Эту величину находят по формуле

$$\gamma_m = \frac{c_{эл} V_{эл}}{V_{золя}} \quad (5)$$

Где $c_{эл}$, $V_{эл}$ – соответственно молярная концентрация и объем электролита-коагулятора; $V_{золя}$ – объем гидрозоля, к которому добавляли электролит.

Под *порогом быстрой коагуляции* (γ_b) понимают минимальное количество электролита, после добавления которого к одному литру дисперсной системы скорость коагуляции достигает максимального значения после добавления к ДС дополнительных порций электролита уже не изменяется. Определяемый по формуле (5) порог коагуляции γ_m как и γ_b , имеет размерность моль/л золя.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью электролита-коагулятора, рассчитывается по формуле

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{V_{золя}}{c_{эл} V_{эл}} \quad (6)$$

Как видно из соотношения (6), коагулирующая способность показывает, какой объем гидрозоля способен скоагулировать при добавлении к нему одного моля электролита-коагулятора; размерность коагулирующей способности – л золя/моль.

Введение понятия порога коагуляции позволяет прийти к количественному описанию еще одного явления – коллоидной защиты, под которой понимают стабилизацию лиофобных дисперсных систем при помощи лиофильных коллоидов (преимущественно, ВМС). Суть явления заключается в том, что добавление в дисперсную систему ВМС (желатин, белок и т. д.) повышает устойчивость этой ДС к действию электролитов-коагуляторов (главным образом за счет структурно-механического фактора АУ дисперсных систем). Коллоидную защиту характеризуют при помощи защитного числа, под которым понимают минимальное количество стабилизатора, предотвращающее коагуляцию одного литра дисперсной системы (гидрозоля) в присутствии порогового количества электролита-коагулятора:

$$S = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_{\text{золя}}} \quad (7)$$

Размерность защитного числа - моль/л золя или г/л золя.

2.3 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Определение термина «скорость химических реакций»; Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ. Средняя и истинная скорость химических реакций; порядок и молекулярность реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Понятие о катализе. Катализ гомогенный и гетерогенный.

Определение термина «скорость химических реакций». Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ;

Учение о скоростях химических реакций и влиянии на нее различных факторов называется кинетикой химических реакций. В сферу действия химической кинетики попадают такие важные процессы, как коррозия изделий и конструкций, получение и твердение вяжущих веществ и ряд других актуальных химических процессов, протекающих во времени. В задачу кинетики входит также изучение механизма химических реакций, т.е. данные о ее промежуточных стадиях и последовательности протекания этих стадий.

В общем случае все реакции можно подразделить на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции протекают в объеме одной фазы: газообразной или жидкой. Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела нескольких фаз (*газ-твердое, жидкость –твердое, две несмешивающиеся жидкости*).

Примером гомогенной реакции является взаимодействие H_2 и O_2 с образованием H_2O : $2\text{H}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$, или реакция синтеза аммиака: $3\text{H}_{2\text{г}} + \text{N}_{2\text{г}} = 2\text{NH}_{3\text{г}}$, горение газообразного топлива: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Чаще встречаются гетерогенные реакции, к которым относят процессы коррозии, горения твердого топлива, процессы твердения вяжущих веществ и др.

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции):

$$V = \Delta C / \Delta \tau, \text{ (моль/л}\cdot\text{с; моль/л}\cdot\text{мин)} \quad v = \frac{\Delta n}{S \cdot \tau}, \text{ (моль/м}^2\cdot\text{с; моль/м}^2\cdot\text{мин)}$$

где V - скорость химической реакции; ΔC – изменение концентрации вещества; $\Delta \tau$ – промежуток времени.

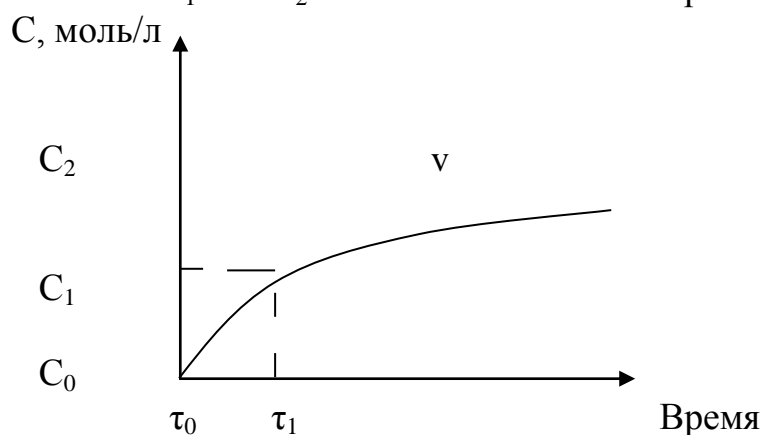
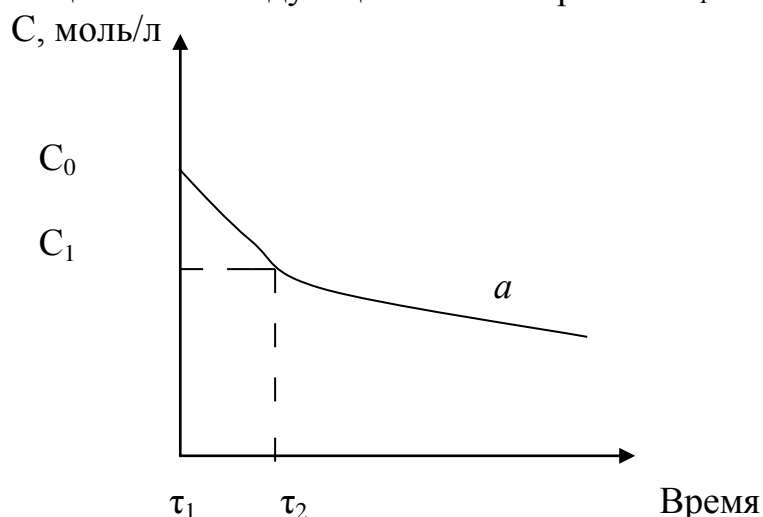
Для гомогенной химической реакции скорость измеряется изменением концентрации одного из веществ в единицу времени. Если концентрация C выражается в моль/л, а время - в мин или с, то размерность скорости реакции моль/л·с или моль/л·мин. В химической кинетике различают среднюю и истинную скорость (мгновенную).

Средняя скорость реакции принимается всегда положительной величиной

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau};$$

знак " - " ставят в тех случаях, когда скорость реакции рассчитывают по исходным веществам, концентрация которых со временем уменьшается (рис. 1). $\Delta C = C_1 - C_0 < 0$, $\Delta \tau = \tau_1 - \tau_0$ $\Delta C = C_1 - C_0 > 0$. Знак " + " - когда скорость рассчитывается по продуктам реакции: $\Delta C = C_1 - C_0 > 0$.

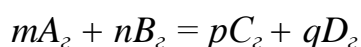
где C_0 - исходная концентрация веществ во время τ_0 , C_1 - концентрация веществ в последующий момент времени τ_1 .



Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Чтобы реакция имела место, необходимо, чтобы произошло столкновение между молекулами. Модель, объясняющая изменение скорости реакций, называется теорией столкновений. Эта теория позволяет понять влияние концентрации на скорость гомогенных реакций. Для реакций взаимодействия газообразных веществ А и В по схеме $A + B \rightarrow AB$, только столкновение молекул А и В может привести к химическому взаимодействию, т.к. столкновение молекул А - А и В - В не сопровождается превращением в конечный продукт АВ.

В 1867 году двумя норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован закон, согласно которому для произвольной гомогенной реакции:



при постоянной температуре скорость химической реакции (v), прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (C_A и C_B), взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (m и n) в уравнении реакции:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

где: k - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. Это выражение называется законом действующих масс.

Уравнение, выражающее связь концентраций реагирующих веществ со скоростью химических реакций называется кинетическим уравнением скорости химических реакций.

Константа скорости реакции зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, а именно: от природы реагирующих веществ, от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации исходных веществ, участвующих в реакции. Константа скорости характеризует способность веществ взаимодействовать друг с другом.

Физический смысл константы скорости заключается в том, что $v = k$, если:

- а) произведение концентраций C_A и C_B равно 1 или
- б) $C_A = C_B = 1$ (моль/л).

Пример

Реакция между веществами А и В выражается уравнением $A_r + 2B_r = 2C_r$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальная концентрация реагирующих веществ $C_A = 0,4$ моль/л; $C_B = 0,8$ моль/л. Вычислить, во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л.

РЕШЕНИЕ:

Начальная скорость реакции, согласно закону действующих масс, выражается уравнением:

$$v_0 = k_1 C_A \cdot C_B^3 = 0,1 \cdot 0,4 \cdot 0,8^2 = 0,0256 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Согласно уравнению реакции 1 моль вещества А реагирует с 2 моль вещества В. Следовательно, уменьшение концентрации вещества А на 0,1 моль/л, в результате протекающей химической реакции сопровождается снижением концентрации вещества В на $2 \times 0,1$ моль/л. Тогда:

$$v_1 = 0,1(0,4 - 0,1) \cdot (0,8 - 2 \times 0,1)^2 = 0,0108 \text{ моль/л}$$

$$\text{Тогда } v_0 / v_1 = 0,0256 / 0,0108 = 2,37$$

Ответ: При уменьшении концентрации вещества А на 0,1 моль/л скорость реакции уменьшилась в 2,37 раза

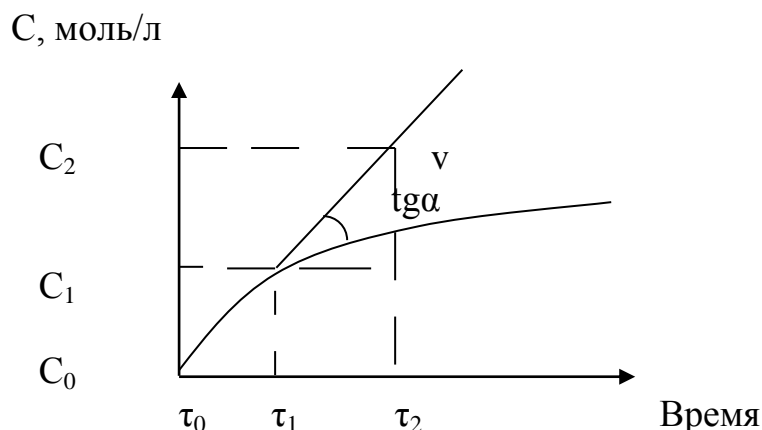
Средняя и истинная скорость химических реакций; порядок и молекулярность реакций

Поскольку концентрации реагирующих веществ в ходе химической реакции изменяются, средняя скорость реакции зависит от промежутка времени, за который она определена.

Если изменение времени бесконечно мало, то такая скорость реакции будет называться истинной скоростью реакции, т.е. истинная скорость реакции:

$$v_{ист} = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha$$

Тогда тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой и будет истинная скорость реакции, моль/л

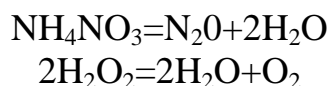


Графическое дифференцирование кинетической кривой (определение истинной скорости реакции в момент времени τ_1)

Таким образом, истинная скорость реакции – это скорость расходования исходных веществ или образования продуктов реакции в данный момент времени.

Молекулярность реакций. В зависимости от количества молекул, участвующих в химической реакции, различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна- две- и три- молекулы.

Мономолекулярными, в частности, являются реакции разложения многих веществ:



Бимолекулярные: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$

Тримолекулярные: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Для бимолекулярных и тримолекулярных реакций необходимо прямое столкновение двух или трех молекул соответственно, поэтому их вероятность ниже, чем мономолекулярных.. Более высокая молекулярность невозможна из-за чисто статистических причин, так, для четырехмолекулярных реакций должны одновременно столкнуться четыре молекулы!

В тех случаях, когда уравнение реакции указывает, что в реакции принимает участие больше молекул, например $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, это означает, что процесс проходит сложным путем: через две или большее число стадий. Однако большей частью любую сложную реакцию можно рассматривать как определенную совокупность последовательно или параллельно сочетающихся простых реакций.

Порядок реакций. Наиболее часто химические реакции протекают не так, как написано в уравнении химической реакции, а через ряд промежуточных

стадий с участием более простых частиц – ионов, свободных радикалов (частицы, имеющие неспаренный электрон, полученные при разрыве молекулы без перехода электронов к одной из частей молекулы), молекул и свободных радикалов. Показатель степени, с которым вещество входит в кинетическое уравнение химической реакции называется порядком реакции по данному веществу. Если порядок реакции по какому либо веществу отличается от стехиометрического коэффициента в уравнении химической реакции для этого же вещества, то это указывает на сложный механизм протекания реакции.

Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции

$$n = \sum n_i$$

где n_i – порядок реакции по i -реагенту.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса

Приблизительно зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: **при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в одно и то же количество раз (обычно 2 – 4 раза):**

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \div 4$), показывающий, во сколько раз увеличилась скорость химической реакции при повышении температуры на 10°C , $\Delta T = T_2 - T_1 = 10\text{K}$,

причем $\Delta T = \Delta t = t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}$

- V_{T_1} и k_{T_1} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_1 ;

- V_{T_2} и k_{T_2} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_2 ;

($T_2 > T_1$),.

Данное правило широко применяют в материаловедении, проводя ресурсные испытания при повышенных температурах, например, изучая скорость старения резинотехнических изделий, лакокрасочных покрытий и т.д.

Пример. Во сколько раз сократится время испытаний образца материала по сравнению с комнатной температурой 20°C , если $\gamma = 2$, а испытания проводятся при 60°C .

Решение. Время испытаний связано со скоростью протекающих реакций. Тогда для скорости реакции при разных температурах

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{60 - 20}{10}} = 2^{4} = 16$$

Поскольку скорость реакции возросла в 16 раз, то время испытаний сократится также в 16 раз.

Пример. Скорости двух протекающих реакций при температуре 298K одинаковы. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, а второй равен 3. Как будут относиться скорости этих реакций, если первую из них провести при 358K, а вторую при 348K?

РЕШЕНИЕ:

По правилу Вант-Гоффа для:

$$\text{первой реакции } \frac{V_{358(I)}}{V_{298(I)}} = \gamma_1^{\frac{358-298}{10}} = 2^6$$

$$\text{для второй реакции } \frac{V_{348(II)}}{V_{298(II)}} = \gamma_{21}^{\frac{348-298}{10}} = 3^4$$

Разделим выражение (1) на выражение (2):

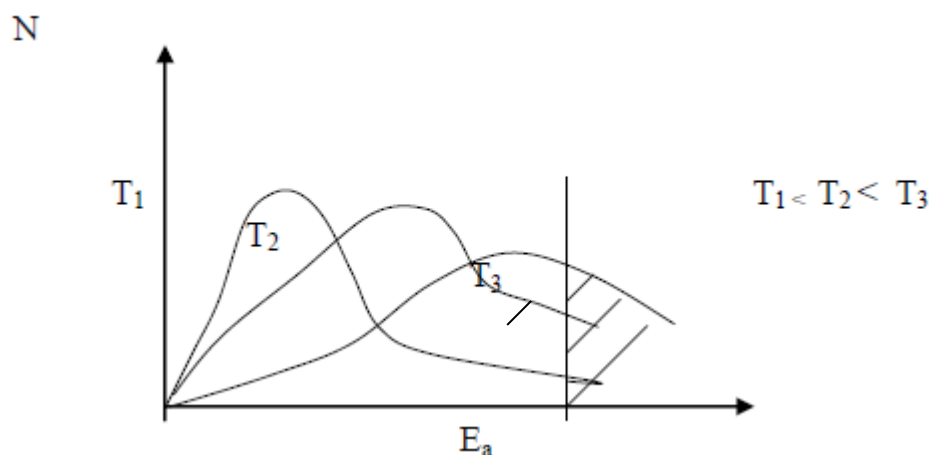
$$\frac{V_{358(II)}}{V_{298(II)}} : \frac{V_{348(II)}}{V_{298(i)}} = \frac{2^6}{3^4}, \text{ т.к. по условию } v_{298(I)} = v_{298(II)}$$

$$\text{Тогда } \frac{V_{358(II)}}{V_{348(II)}} = \frac{2^6}{3^4} = \frac{64}{243} = 0,263$$

Скорость химических реакций не может возрастать таким образом бесконечно, т.к. превращения, протекающие практически мгновенно, являются взрывными, что практически невозможно для всех реакций, т.е закон Вант-Гоффа, применим для невысоких температур. Это уравнение используется лишь для ориентировочных расчетов, поскольку его точность невысока. Таким образом, по мере роста температуры наблюдаются иные зависимости, нежели описываемые законом Вант-Гоффа.

Рассмотрим более подробно механизм химических реакций на молекулярном уровне. Молекулы в реагирующей системе обладают разными скоростями, примером чему является броуновское движение. Реагируют в первую очередь молекулы, обладающие наибольшим запасом энергии.

Увеличение скорости химической реакции с возрастанием температуры объясняется тем, что молекулы любого вещества движутся с различными скоростями, описываемом распределением Максвелла-Больцмана. Поэтому при обычных условиях только часть молекул (незначительная) может преодолеть некоторый потенциальный барьер для осуществления химической реакции, т.е. для разрыва старых и возникновения новых связей. Соответственно и скорость реакции, пропорциональная числу таких молекул, будет крайне мала. Так, например, для реакции $2\text{HJ}_\Gamma = \text{H}_{2\Gamma} + \text{J}_{2\Gamma}$ только одна из 10^{17} молекул исходного вещества при $P = 10^5$ Па и $T = 556\text{K}$ сопровождается химическим разложением на H_2 и $\text{J}_{2\Gamma}$. При повышении температуры количество активных молекул возрастает и скорость реакции увеличивается.

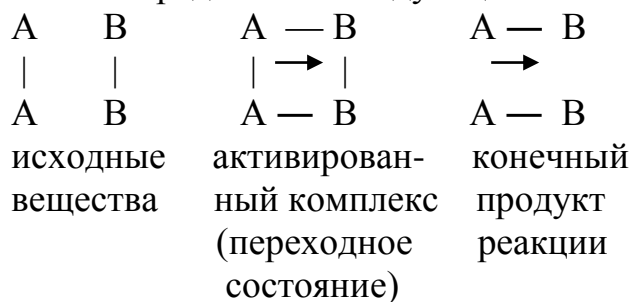


Распределение молекул по скоростям в зависимости от температуры газа

Т.е. с повышением температуры доля молекул газа, движущегося с малыми скоростями уменьшается, а доля молекул, движущихся с большими скоростями увеличивается.

Все молекулы в системе, запас энергии, которых не ниже энергетического барьера реакции, находятся в особом состоянии, которое принято называть переходным или состоянием активированного комплекса. Можно предположить, что система в состоянии активированного комплекса характеризуется тем, что в ней уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции. Схематически переход от исходных веществ А и В к конечному продукту АВ.

Можно представить следующей схемой:



Из уравнения Максвелла- Больцмана для распределения молекул по скоростям следует, что доля активных молекул

$$\alpha = \frac{Na}{N} = e^{-E_a / RT}, \quad \text{где } -E_a / RT - \text{ активационный множитель, } R - \text{ газовая}$$

постоянная, 8,31 кДж/мольК, Т - абсолютная температура, К, E_a - количество дополнительной энергии (кДж/моль), необходимой для перехода системы из исходного состояния в состояние активированного комплекса. Эта энергия называется энергией активации. При этом уменьшается потенциальная энергия взаимодействия атомов или группы атомов в молекулах, связи внутри молекул ослабевают, молекулы становятся неустойчивыми, т.е. реакционноспособными.

Определение Таким образом, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, это минимальная избыточная энергия (по сравнению со средним значением энергии реагирующих молекул), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной.

Если принять средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным E_1 , а среднюю энергию переходного состояния - E' , то разность $E' - E_1$ будет выражать энергию активации данной реакции E_a . Энергия системы (рис.) в переходном состоянии максимальная, а это значит, что активированный комплекс крайне неустойчив. По ходу реакции он превращается в продукты взаимодействия С и D. В рассматриваемом примере средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 . Это означает, что процесс протекает с выделением энергии (реакция экзотермическая).

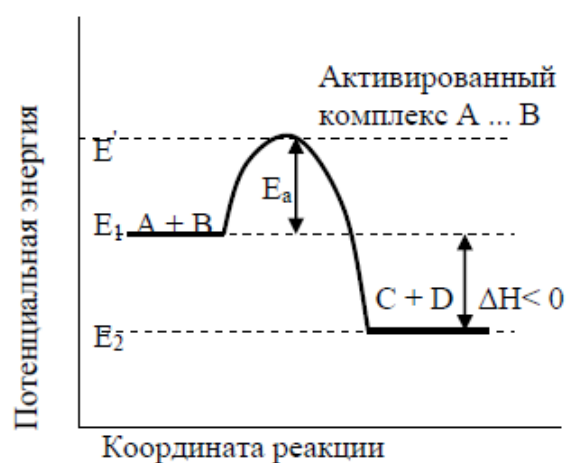


рис. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

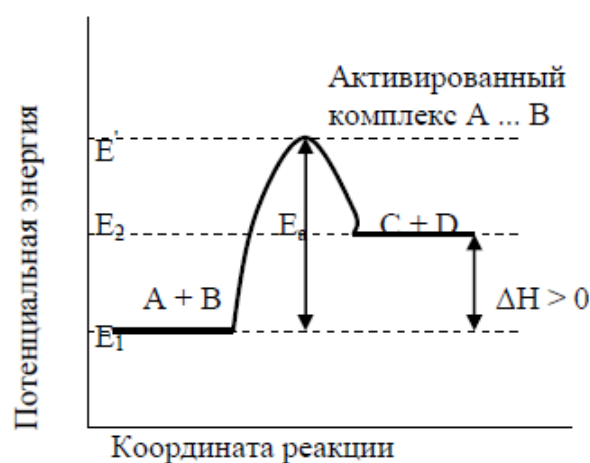


рис. Энергетическая диаграмма для эндотермической реакции

Средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 может быть выше среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 (рис.). Процесс протекает с поглощением энергии из окружающей среды (реакция эндотермическая). Разность $E_2 - E_1$ равна тепловому эффекту процесса $\Delta_r H$. Энергия активации E_a – один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. Энергия активации необходима в основном для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ и мешает их столкновению.

Кроме энергии активации важным условием осуществления химической реакции является ориентация молекул в момент столкновения. Это так называемый стерический или вероятностный фактор. Например, для реакции окисления оксида углерода кислородом реакция будет возможна, если молекула кислорода «атакует» молекулу СО со стороны углерода (случай а), и невозможна, если это происходит со стороны атома кислорода в молекуле СО (случай б)



Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии:

$$S = R \ln W,$$

где R - молярная газовая постоянная, W - термодинамическая вероятность (вспомните тему энергетика хим.реакций).

$$\ln W = \frac{S}{R}; \quad \Rightarrow \quad W = e^{S/R} = P \text{ (вероятность надлежащей ориентации)}$$

Если Z - общее число соударений молекул в единице объема в единице времени, то константа скорости реакции – это вероятность химической реакции, которая будет равна произведению вероятностей энергетического фактора α и стерического фактора W , умноженному на общее количество столкновений

$$\text{Из } \alpha = \frac{Na}{N} = e^{-E_a / RT}, \quad W = e^{S/R}$$

$K = Z \cdot e^{S/R} \cdot e^{-E/RT} = e^{-E/RT}$ произведение $Z \cdot P = A$, где A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий количество столкновений и вероятность надлежащей ориентации. Тогда $K = A e^{-E/RT}$,

Это выражение получило название уравнения Аррениуса, связывающее константу скорости реакции с величиной энергии активации и температуры.

Из уравнения видно, что поскольку температура входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительно к изменению температуры, а $e^{S/R}$ представляет собой статистический фактор, который связан не только с изменением энтропии в ходе реакции, но и учитывает продолжительность контакта в момент столкновения, который необходим для перераспределения электронной плотности при образовании новых соединений.

Значения P обычно лежат в пределах от 10^{-9} до 1. При этом малые величины P отвечают реакциям между сложными по своей структуре органическими соединениями.

Если $E_{ак} = 0$, $A = K_{max}$, это соответствует случаю, когда все молекулы реакционноспособны, т.е. все их соударения эффективны.

Для двух разных температур после логарифмирования и перехода к десятичному логарифму

$$\lg k_{T_2} = \lg A - E_{\text{акт}} / 2.303RT_2$$

$$\lg k_{T_1} = \lg A - E_{\text{акт}} / 2.303RT_1$$

Для скоростей реакции $V = k C_A^a C_B^b$ при равных начальных концентрациях получаем аналогичные зависимости

После вычитания из первого уравнения второго (т.к. разность логарифмов равна логарифму частного) уравнение преобразуется к виду:

$$\lg \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{2.3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Где 2.303 – коэффициент перевода от натуральных к десятичным логарифмам.

Пример. Указать во сколько раз изменится скорость реакции, энергия активации, которой равна 50 кДж/моль при повышении температуры от 320 до 360 К?

РЕШЕНИЕ:

а) Из уравнения Аррениуса получаем:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \lg \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{2.3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \lg \frac{V_{360}}{V_{320}} = \frac{60 \cdot 10^3}{2.3 \cdot 8.31} \cdot \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{360} \right) = 1.09$$

где 10^3 – коэффициент пересчета кДж в Дж, тогда

$$\frac{V_{360}}{V_{320}} = 10^{1.09} = 12.3 \text{ раза}$$

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Понятие о катализе. Катализ гомогенный и гетерогенный

Гетерогенные реакции встречаются в природе и технике чаще, чем гомогенные химические реакции.

К гетерогенным химическим реакциям относят процессы коррозии, твердения вяжущих материалов, процессы горения кускового топлива ($C + O_2 = CO_2$). Реакции в гетерогенных системах осуществляются на поверхности раздела фаз. Вследствие этого, особенность гетерогенных реакций проявляется в:

1) механизме реакций

2) в том, что суммарная скорость реакции зависит от концентрации исходных веществ, но и от реакционной поверхности: поэтому концентрацию газообразных и жидких веществ, участвующих в реакции, измеряют количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной

поверхности (моль/м²), и называют поверхностной концентрацией C_s . Тогда средняя и истинная скорость гетерогенной реакции м.б. представлена соответственно как:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C_s}{\Delta \tau} \text{ и } v = \pm \frac{dC_s}{d\tau}$$

или $v = K'S \cdot C = \kappa'' C_s$

где S - суммарная поверхность, приходящаяся на единицу массы твердого вещества (м²/г).

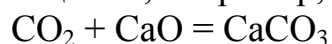
Последняя формула показывает, что величина поверхности, входит в константу скорости реакции κ'' . Роль поверхности можно проиллюстрировать следующим образом:

1) известно, что обожженный цементный клинкер может длительно (годами) лежать на открытом воздухе, подвергаясь воздействию влаги и не изменяя своих свойств. Однако тот же клинкер будучи размолот в тонкий порошок, быстро реагирует с водой.

2) ультрадисперсные порошки ($r \leq 1$ мкм) спекаются при температурах на 300 - 500°C ниже, чем подобные грубодисперсные порошки ($r > 100$ мкм).

3) процесс горения твердого топлива (угля), размолотого в тонкий порошок приближается к гомогенному процессу и т.д.

В целом, например, для реакции:



скорость определяется как: $V = KC_s(\text{CO}_2)$

Т.е. при гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс. Для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $v = KC_{\text{O}_2}$, где K - константа скорости гетерогенной реакции. Последняя определяется количеством жидкого и газообразного вещества (в молях), прореагировавшего на единице поверхности твердой фазы в единицу времени при концентрации жидкого или газообразного вещества, равной 1 моль/л. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и является реакционной поверхностью. Поэтому первой особенностью кинетики таких реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции

Общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$V = k \cdot C \cdot S$$

где V – скорость химической реакции, моль×с⁻¹

k константа скорости реакции · м×с⁻¹

Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянная. Роль твердого тела в кинетике отражается путем введения площади поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение,

Для удельной скорости реакции, отнесенной к единице площади реакционной поверхности

$$V_s = k \cdot C$$

Условно механизм протекания гетерогенных реакций можно подразделить на 4 этапа:

- 1) подвод исходных веществ к границе раздела фаз (т.е. диффузия исходных веществ к зоне реакции);
- 2) адсорбция газообразного или жидкого вещества поверхностью твердого вещества на границе раздела фаз.
- 3) химическое взаимодействие реагирующих веществ
- 4) отвод (диффузия) продуктов реакции из зоны взаимодействия

Т.е. для гетерогенных процессов характерна многостадийность. Однако в отличие от гомогенных многостадийных реакций, в которых самой медленной стадией является какой-либо элементарный химический акт, в гетерогенных процессах их суммарная скорость в большинстве случаев определяется скоростью переноса исходных веществ к зоне реакции и отводом конечных продуктов из зоны реакции.

Скорость гетерогенной химической реакции будет определяться самой медленной из составляющих процесс взаимодействия стадий

При этом возможны 3 случая:

а) если диффузия протекает быстро, а скорость химической реакции мала, то последняя протекает в кинетической области (т.е. в области самой химической реакции, описываемой кинетическим уравнением);

б) если диффузия протекает медленно, а скорость химической реакции велика, то последняя протекает в диффузионной области (т.е. в области подвода реагентов или отвода продуктов реакции, описываемой уравнениями диффузии веществ);;

в) если скорости процессов сопоставимы, то говорят, что реакция протекает в кинетическо-диффузионной области.

Для гомогенных реакций, как отмечалось ранее, при увеличении температуры на 10°C , скорость реакции увеличивается в $2 \div 4$ раза, а скорость диффузии в 1,2 раза. Следовательно, при понижении температуры скорость гомогенных реакций снижается сильнее, чем гетерогенных.

Используя знание кинетики гетерогенных процессов, возможно рассчитать скорость твердофазной реакции. Скорость такой реакции также подчиняется уравнению Аррениуса.

Пример: Скорость горения кокса в токе воздуха описывается уравнением

$$V_t = 4,5 \cdot 10^3 e^{-E_{\text{акт}}/RT} \text{ см/сек}$$

Рассчитать скорость реакции при температуре 1000°C, если энергия активации составляет 83,5 кДж. Определить продолжительность горения слоя кокса толщиной 1см.

РЕШЕНИЕ: После логарифмирования и перехода к десятичным логарифмам получаем следующее выражение

$$\lg V_1 = \lg(4,5 \cdot 10^3) - 83,5 \cdot 10^3 / 2,303RT$$

где 10^3 – коэффициент перехода от кДж к Дж поскольку размерность универсальной газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

$$T = t + 273 = 1000 + 273 = 1273 \text{ К}$$

$$\text{Тогда} \quad \lg V_t = \lg 4,5 \cdot 10^3 - \frac{83,500}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 3,65 - 3,42 = 0,22$$

$$V_t = 10^{0,22} = 1,65 \text{ см/сек} \quad \tau = \frac{1}{V} = \frac{1}{1,65} = 0,60 \text{ сек}$$

Как было видно из ранее приведенных расчетов, увеличение температуры реакции приводит к увеличению ее скорости в несколько десятков раз. Однако, увеличение температуры не всегда технологически приемлемо из-за энергетических и технологических факторов. В частности, повышение температуры реакции приводит также к увеличению скорости побочных реакций, которые могут значительно ухудшать качество получаемой продукции.

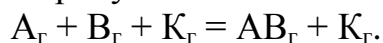
Катализ.

Скорость химических реакций значительно возрастает в присутствии катализатора. Катализаторы – химические вещества, которые ускоряют химические реакции за счет образования активированного комплекса, снижающего энергию активации протекающей реакции, но не испытывающего химического превращения в ее результате. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализатора называется катализом.

Осуществление многих термодинамических возможных процессов, связанных как с решением ряда проблем охраны окружающей среды, получения новых материалов, реализация новых технологических схем связано с изысканием новых достаточно активных катализаторов. Следует отметить, что примерно 95% выпускаемой химической продукции производится с применением катализаторов: получение серной и азотной кислот, аммиака и водорода, синтетического каучука и другие. Без использования катализаторов синтез многих важных химических продуктов был бы либо просто невозможен, либо был бы сопряжен с большими дополнительными затратами.

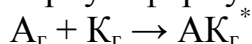
В отсутствие катализатора схема гомогенной реакции может быть представлена как $A_r + B_r \rightarrow AB_r$.

В присутствии катализатора схема этой реакции будет иметь следующий вид:

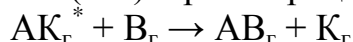


Однако катализатор не является инертным веществом, которое не расходуется в результате реакции. Механизм его действия заключается в том,

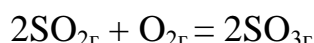
что он на первой стадии избирательно реагирует с одним из исходных веществ, образуя нестойкий промежуточный активированный комплекс, например, многие активные металлы образуют с оксидом углерода крайне нестойкие поверхностные карбонилы металлов например, $\text{Pt}(\text{CO})_x$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, либо могут поглощать (Pt, Pd, Ru) значительные объемы водорода (до 700/1 в случае платины) и переводить его в атомарную форму. В общем виде



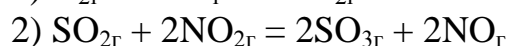
Последующее взаимодействие этого комплекса с веществом В приводит к образованию нового соединения (AB) и регенерации катализатора:



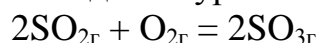
Например, реакция окисления SO_2 в SO_3 в отсутствие катализатора описывается уравнением:



В присутствии катализатора (оксид азота (II)). Механизм реакции изменяется следующим образом:



Складывая уравнения (1) и (2) приходим к уравнению:



Причиной ускорения катализируемых химических реакций является снижение энергии активации катализатором и, как следствие, возрастание скорости химической реакции.

Т.е. катализатор направляет ход реакции через такие промежуточные соединения, образование которых не требует большой затраты энергии на активацию реагентов (рис. 1)

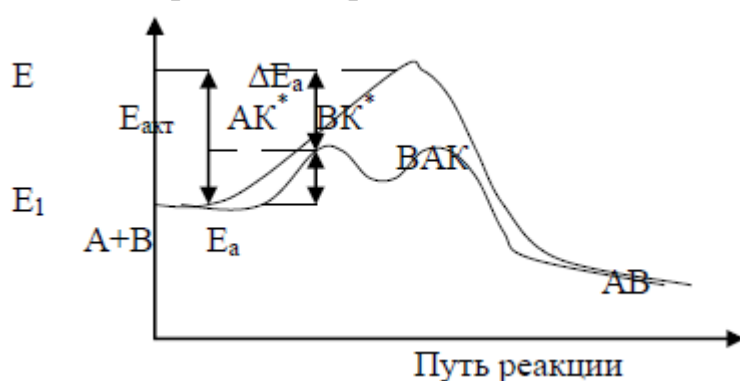


Рисунок 1- Уровень потенциального барьера для реакции $\text{A} + \text{B}$ без катализатора и с катализатором.

Например, энергия активации реакции разложения $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ составляет 71,4 - 79,6 кДж/моль, а в присутствии катализатора (FeCl_3) равна 42,0 - 46,2 кДж/моль.

Применение же катализаторов позволяет увеличивать скорость реакций сотни и тысячи раз, не повышая температуры реакции. Многие катализаторы могут избирательно (селективно) изменять скорость только целевой реакции, не ускоряя «паразитных» реакций, что способствует повышению качества выпускаемой продукции. Именно по этим причинам 95% выпускаемой химической продукции производится путем каталитических процессов. В качестве катализаторов достаточно часто используются такие дорогостоящие металлы, как платина, серебро, никель и др.

По уравнению Аррениуса для двух разных энергий активации без катализатора и с катализатором соответственно после логарифмирования и перехода к десятичному логарифму

$$\lg V_{\text{кат}} = \lg A - E_{\text{акт(кат)}}/2.303RT$$

$$\lg V = \lg A - E_{\text{акт}}/2.303RT$$

Вычтя из первого уравнения второе получаем следующее выражение:

$$\lg \frac{V_{\text{кат}}}{V} = \lg \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{E_a - E_{a(\text{кат})}}{2.3RT}$$

где $V_{\text{кат}}$ и $E_{a(\text{кат})}$ – соответственно скорость и энергия активации химической реакции в присутствии катализатора; V и E_a – соответственно скорость и энергия активации реакции химической реакции без катализатора.

Пример. Указать во сколько раз изменится скорость реакции, если она протекает с энергией активации, равной 65 кДж/моль при 500К, а в присутствии катализатора $E_{\text{акт(кат)}} = 45 \text{ кДж/моль}$?

РЕШЕНИЕ:

Зависимость скорости реакции от наличия катализатора выражается уравнением:

$$\lg \frac{V_{\text{кат}}}{V} = \frac{E_{\text{ак}} - E_{\text{ак(кат)}}}{2.3 \cdot R \cdot T} = \frac{(60 - 48) \cdot 10^3}{2.3 \cdot 8.31 \cdot 298} = 2,11$$

где 10^3 – коэффициент пересчета кДж в Дж, тогда

$$\text{откуда } \frac{V_{\text{кат}}}{V} = 10^{2,11} = 10^{0,11} 10^2 = 129$$

Ответ: в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в 129 раз.

Таким образом мы видим, что скорость реакции в присутствии катализатора возрастает значительно сильнее, нежели при повышении температуры

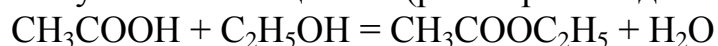
Различают *гомогенный и гетерогенный катализ*.

Гомогенные каталитические реакции (от – гомо – одинаковый) протекают в одной и той же фазе (газ-газ, жидкость-жидкость) и широко распространены в живой природе. Так, температура тела человека 36.6°C, при которой не идут некаталитические реакции, практически все реакции в живой природе катализируются биологическими катализаторами - ферментами.

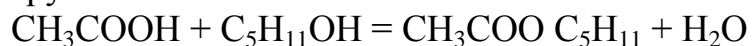
Различают витамины – биологические катализаторы, которые организм не производит сам, а должен получать извне с пищей, и гормоны – биологические катализаторы, которые организм производит для регулирования жизнедеятельности. Именно благодаря каталитическому действию витаминов и гормонов их среднесуточная потребность составляет от микрограмм до миллиграмм в сутки.

Например $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$

Получение этилацетата /(растворителя для красок)



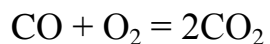
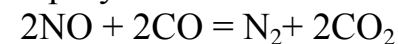
Или изопентилацетата (ароматизатор, обладающий ярко выраженным запахом груши



В присутствии в качестве катализатора любой сильной кислоты, например, H_2SO_4

В промышленности значительно более распространен гетерогенный катализ, когда катализатор представляет собой твердую фазу, а исходные вещества и продукты: газ или жидкость. Например, катализатор представляет собой сетку благородного металла платины, в реакции окисления аммиака до оксида азота (II) при получении азотной кислоты из NH_3 , V_2O_5 нанесенный на гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в окислении SO_2 до SO_3 , губчатый Ni в гидрировании H_2 растительных масел до твердых жиров (маргарина) и т.д.

Интересным примером использования катализа являются каталитические дожигатели вредных выбросов автомобиля. Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов с сернистыми и азотистыми соединениями. При производстве нефтепродуктов соединения серы удаляются на Co-Mo катализаторе с образованием элементарной серы. Однако азотистые соединения переходят в нефтепродукты, при сгорании которых образуется в выхлопе автомобиля NO, кроме того, при неполном сгорании топлива образуется CO. Каталитические дожигатели осуществляют реакцию



при которой из вредных веществ образуются нейтральные газы, что крайне важно как с точки зрения экологии, так и безопасности водителя. В качестве катализаторов данной реакции используется Pt-Pd-Rh катализатор, нанесенный на пористую керамику. После принятия решения об обязательной эксплуатации автомобиля с блоком обесвреживания выхлопных газов потребление платиновых металлов в странах Европы возросло в ~10 раз. В настоящее время большая часть (~90%) благородных металлов возвращается в оборот при утилизации автомобилей, однако часть теряется. Использование каталитических дожигателей выхлопных газов – плата за безопасные условия жизни.

Таким образом, катализаторы имеют самое непосредственное отношение к нашей повседневной жизни

2.4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Любая гетерогенная система состоит из двух (или более) фаз, разделенных *границей (или поверхностью) раздела фаз*, которую называют также *межфазной поверхностью или*, если одна из фаз является газом, *поверхностным слоем*. Молекулы (атомы, ионы) поверхностного слоя жидких и твердых тел обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами (атомами, ионами), расположенными в объеме (внутри) фазы вследствие некомпенсированности молекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя. Поверхностная энергия (G_s) является частью общей энергии системы (G):

$$G = G_v + G_s$$

где G_v - энергия объема фазы.

Если поверхность раздела фаз не является высокоразвитой, величина G_s мала по сравнению с G_v и ею можно пренебречь:

$$G \approx G_v$$

при этом свойства материала, объекта (жидкости или твердого тела) определяются главным образом свойствами объема фазы.

В случае высокоразвитой поверхности раздел большая часть молекул (атомов, ионов) объекта находится в поверхностном слое, при этом величина G_v мала по сравнению с G_s

$$G \approx G_s$$

и свойства жидкой или твердой фаз будут определяться преимущественно свойствами поверхностного слоя.

Рассмотрим межфазную поверхность (поверхностный слой) «жидкость - газ». Состояние молекул вещества в поверхностном слое и внутри (в глубине) фазы; различно. Молекула, находящаяся в объеме жидкости окружена такими же молекулами, поэтому результирующая молекулярных сил, которые действуют на нее, равна нулю. Для молекул поверхностного слоя равнодействующая молекулярных сил (F) не равна нулю (рис. 1) и направлена в сторону жидкости (в общем случае с сторону той фазы, с которой молекулы поверхностного слоя взаимодействуют сильнее). Поверхностный слой вследствие некомпенсированности молекулярных сил обладает *избыточной поверхностной энергией*», мерой которой является *поверхностное натяжение*.

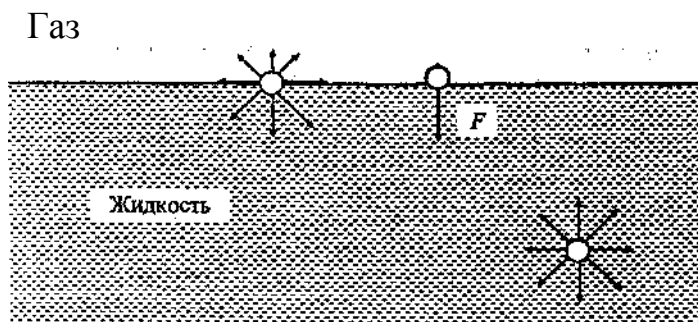


Рисунок 1 - Схема межмолекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз «жидкость - газ»

Для индивидуальных жидкостей поверхностное натяжение (σ) представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса, т. е. энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности при $p, T = \text{const}$:

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \quad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение, Дж \cdot м⁻²; G_s - поверхностная энергия Гиббса, Дж;

S - площадь поверхности раздела фаз, м²

Поверхностная энергия Гиббса чистой жидкости при $p, T = \text{const}$ равна:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

Рассматривая G_s как функцию поверхностного натяжения (σ) и площади поверхностного слоя (S):

$$G_s = f(\sigma, S),$$

ее полный дифференциал можно записать в виде

$$dG_s = \sigma dS + S d\sigma \quad (2)$$

Если $\sigma = \text{const}$, то последнее уравнение имеет следующий вид:

$$dG_s = \sigma dS \quad (3)$$

Из формулы (3) вытекает еще одно определение σ :

$$\sigma = \frac{dG_s}{dS} \quad (4)$$

Как видно из (3), поверхностное натяжение (σ) представляет собой бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса системы (dG_s) в результате изменения площади поверхности раздела фаз на бесконечно малую величину (dS) при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех составляющих систему веществ (n_i).

Поскольку в обратимых изобарно-изотермических процессах убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, т. е.

$$-dG_s = \delta \dot{A}$$

то элементарная работа по созданию новой поверхности dS равна:

$$\delta \dot{A} = -\sigma dS$$

где знак « $-$ » указывает на то, что работа совершается над системой. Тогда

$$\dot{A} = -\sigma S \quad (5)$$

Из (4) поверхностное натяжение можно представить как работу, которая затрачивается на образование единиц площади поверхности раздела фаз при $p, T, n_i = \text{const}$.

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, стягивающую гипотетическую пленку на поверхности жидкости и препятствующую ее растеканию (рис. 2). Таким образом, поверхностное натяжение (σ) - это сила (F), которая направлена тангенциально (по касательной) поверхности раздела фаз и приходится на единицу длины периметра (L), ограничивающего эту поверхность:

$$\sigma = \frac{F}{L} \quad (6)$$

При таком способе определения размерность поверхностного натяжения $[\sigma] = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\text{Н} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$).

Величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ» зависит от многих факторов

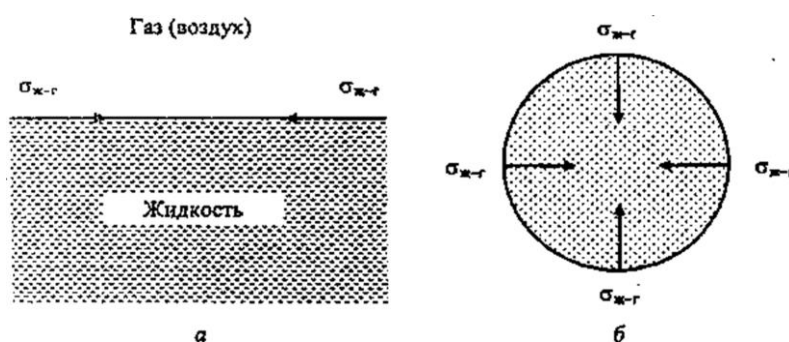


Рисунок 2 - К силовому определению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ»: а - вид сбоку; б - вид сверху

Природа жидкости. Чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. Поэтому σ полярных жидкостей выше, чем неполярных (таблица).

Поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе с воздухом ($T = 293 \text{ K}$)

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
Гексан	18,5	Октан	21,8
Этиловый спирт	21,6	Этиленгликоль	46,7
Хлороформ	27,1	Глицерин	66,0
Анилин	28,9	Вода	72,7
Бензол	42,9	Ртуть	485

Температура. При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей понижается (зависимость $\sigma = f(T)$ близка к линейной (рис. 3), что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия. При критической температуре ($T_{\text{кр}}$) свойства находящихся в равновесии жидкости и газа становятся неразличимыми, граница раздела фаз «жидкость - газ» исчезает, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

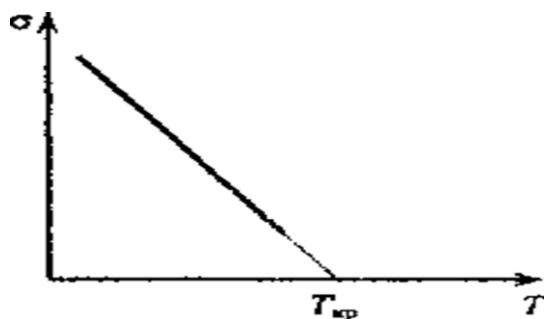


Рисунок 3 - Температурная зависимость поверхностного натяжения чистых жидкостей ($T_{\text{кр}}$ - критическая температура)

Природа растворенного вещества. При добавлении к жидкости какого-либо вещества ее поверхностное натяжение может изменяться в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе.

На поверхностях раздела фаз «жидкость - газ» и «жидкость - жидкость» равновесие устанавливается достаточно быстро. Поверхности твердых тел (поверхности раздела фаз «твердое тело - газ», «твердое тело - жидкость») обычно неравновесны, поэтому для них понятие поверхностного натяжения практически не используют. Иными словами, при обсуждении жидкостей

говорят как о поверхно энергии, так и о поверхностном натяжении (это не одно и то же), а при описании твёрдых тел - как правило, только о поверхностной энергии.

Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского

Рассмотрим истинный двухкомпонентный раствор, состоящий из полярного растворителя (H_2O) и растворенного вещества. Графическую зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации растворенного вещества (c) при $T = \text{const}$ называют изотермой поверхностного натяжения. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 4

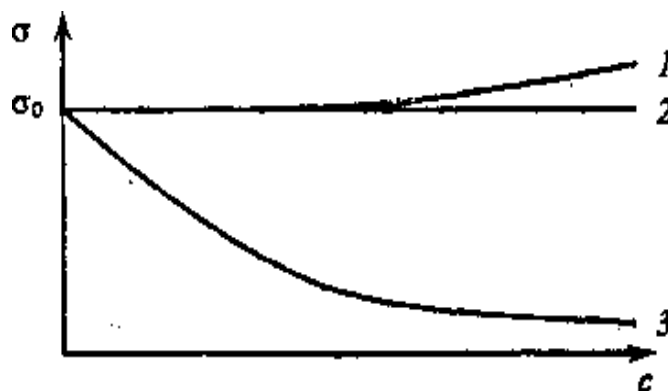


Рисунок 4 - Зависимость $\sigma = f(c)$ для водных растворов различных веществ (σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O)): 1 - ПИВ; 2 - ПНВ; 3 - ПАВ

Кривая 1 характерна для водных растворов неорганических кислот, оснований и солей, которые в воде практически полностью диссоциируют на ионы (HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , $NaCl$, $MgSO_4$ и др.). Поскольку энергия взаимодействия между молекулами воды и ионами намного выше, чем между молекулами воды ($E_{H_2O-ион} \gg E_{H_2O-H_2O}$), то ионы этих соединений хорошо гидратируются. в результате концентрация ионов в объеме ($c_{об}$) больше, чем их концентрация в поверхностном слое ($c_{пов}$). Для таких веществ $\sigma_{в-ва} > \sigma_{H_2O}$ поэтому с ростом концентрации растворенного вещества $\sigma_{р-ра}$ увеличивается ($d\sigma/dc > 0$). Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называют поверхностно-инактивными (ПИВ).

Линия 2 характерна для растворов веществ, молекулы которых взаимодействуют с молекулами воды примерно с такой же интенсивностью, как и молекулы вода друг с другом ($E_{H_2O-ион} \approx E_{H_2O-H_2O}$).

Молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом фазы раствора ($d\sigma/dc \approx 0$). Примером таких веществ являются сахара (например, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ или глюкоза $C_6H_{12}O_6$). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-неактивными* (ПНВ).

Кривая 3 характерна для органических веществ, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде $o—$, где o - полярная часть, $a—$ - неполярная часть молекулы.

В качестве полярных (гидрофильных) частей молекул могут выступать группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$ и т. д. При растворении таких веществ в воде неполярные части молекул будут «выталкиваться» полярными молекулами растворителя (H_2O) на поверхность. Большинство «дифильных» молекул растворенного вещества сосредотачивается на поверхности раздела фаз.

Поскольку $\sigma_{в-ва} > \sigma_{H_2O}$, то поверхностное натяжение раствора с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается ($d\sigma/dc < 0$). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-активными* (ПАВ). Примерами таких веществ по отношению к воде являются спирты (этанол C_2H_5OH , пропанол C_3H_7OH , бутанол C_4H_9OH), органические кислоты (уксусная кислота CH_3COOH , лимонная кислота $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$), амины (анилин $C_6H_5NH_2$) и многие другие вещества.

Рассмотрим более подробно изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ (рис. 4, кривая 3), которую можно условно разбить на три области (рис. 2.5).

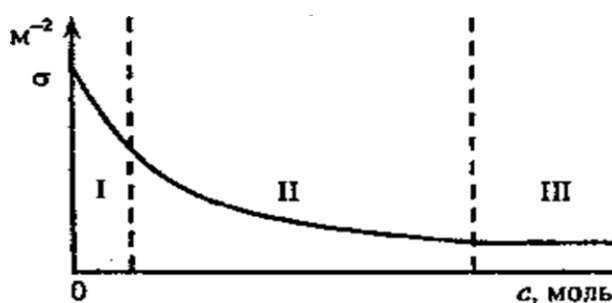


Рисунок.5 - Зависимость $\sigma = f(c)$ для водного раствора ПАВ (σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O))

Область I - при малых концентрациях ПАВ практически все его молекулы находятся в поверхностном слое и располагаются в нем «плашмя» (рис. 6, а). В этом случае мы имеем линейную зависимость $\sigma = f(c)$

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const} \quad (7)$$

Область 2- при средних концентрациях степень заполнения поверхности молекулами ПАВ увеличивается (рис. 6 б), а зависимость $\sigma = f(c)$ не является линейной и описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac) \quad (8)$$

где B - постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части; A - постоянная, численное значение которой возрастает при увеличении длины цепи углеводородного радикала.

Постоянная B может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{RT}{S_0 N_A} \quad (9)$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T - абсолютная температура, К; S_0 - площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, м^2 ; N_A - число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

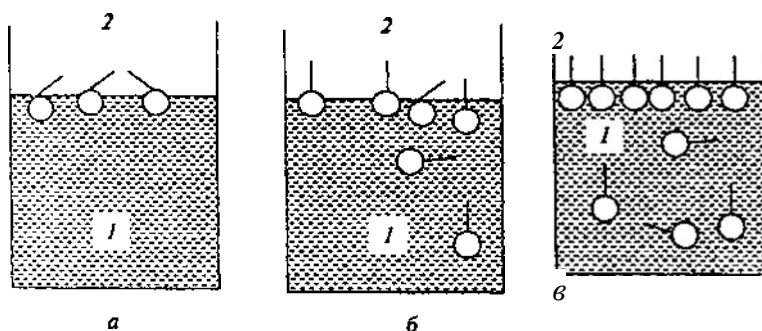


Рисунок 6 - Схема образования поверхностного слоя молекулами «дифильного» вещества на границе между полярной жидкостью (1) и газом (2) для различных концентраций ПАВ: $c_a < c_b < c_v$

Область 3 — при больших концентрациях молекулы ПАВ занимают всю поверхность раздела фаз, поэтому водный поверхностный слой заменяется углеводородным монослоем -

«частокол Лэнгмюра» (рис. 2.б, в) В этой области натяжение раствора не зависит от концентрации ПАВ, т.е.

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const} \quad (10)$$

Поверхностная активность поверхностно-активных веществ. Правило Траубе - Дюкло

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит *поверхностная активность*:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (11)$$

Чтобы оценивать только влияние природы ПАВ на его способность снижать σ_0 и исключить влияние концентрации, производную $d\sigma/dc$ определяют при $c \rightarrow 0$ (рис. 7). Для графического определения g к изотерме поверхностного натяжения проводят касательную (AK) в точке A при значении концентрации $c = 0$. Производная $(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha$ (где α - угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta = \frac{m}{n} \quad (12)$$

где m - численное значение величины отрезка AO ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$); n - численное значение величины отрезка OK ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Поверхностная активность (g) связана с постоянными уравнения Щишковского (8) соотношением

$$g = AB \quad (13)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется правило Дюкло – Траубе: поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2-$ возрастает в 3,2 (3-3,5) раза.

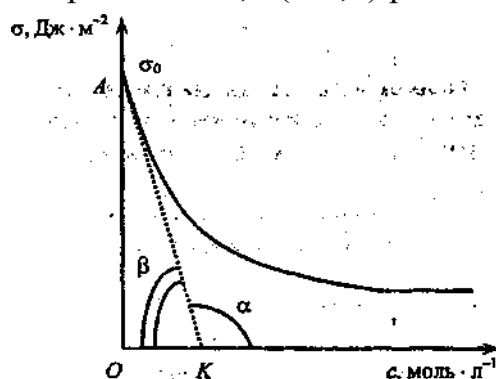


Рисунок.7 - Графический метод определения
поверхностной активности ПАВ

Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при $T = \text{const}$ имеем:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2 \quad (14)$$

где n - число $-\text{CH}_2$ -групп в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов, гомологического ряда различается на m групп $-\text{CH}_2$ -, то вместо выражения (2.14) получаем соотношение

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m \quad (15)$$

Экспериментально также установлено, что для растворов ПАВ Одного гомологического ряда, имеющих одинаковое значение поверхностного натяжения, соотношение концентраций должно быть следующим

$$\frac{c_n}{c_{n+m}} = 3,2^m \quad (16)$$

Выражения (14)-(16) справедливы для полярных растворителей и при комнатной температуре. Для органических (неполярных) растворителей наблюдается обращение правила Дюкло - Траубе: поверхностная активность снижается при увеличении длины углеводородного радикала.

Адгезия, аутогезия и когезия. Уравнение Дюпре

Под адгезией понимают взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями двух конденсированных (жидких или твердых) фаз различной природы. Силы взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз называют силами адгезии. Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют субстрат, менее плотную - адгезив (адгезив - то вещество, которое наносится на субстрат). В зависимости от вида адгезива различают адгезию жидкости, упруговязкопластических масс, пленок и частиц.

Адгезии сопутствуют явления аутогезии и когезии. Аутогезия представляет собой связь между однородными конденсированными телами при их молекулярном контакте (взаимодействие частиц какого-либо материала с поверхностью из того же материала; аутогезия представляет собой частный случай адгезии: при адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела между телами).

Под когезией понимают взаимодействие молекул, внутри одной конденсированной фазы, т. е. когезия - это внутрифазное явление. Силы

сцепления молекулами внутри конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) называют силами когезии (*аттракции*).

Количественной характеристикой адгезионных и когезионных сил является работа адгезии и когезии соответственно.

Работа когезии равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади (рис. 8)

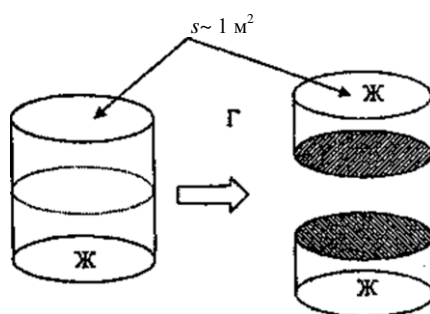


Рисунок 8 - К определению работы когезии

Поскольку при этом образуется поверхность,, которая в 2 раза превышает разрываемую, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения разрываемой конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) на грании с воздухом:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж}\cdot\text{г}}, \underline{W_{\text{плг}}} = 2\sigma_{\text{т}\cdot\text{г}}, [W_{\text{тог}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} \quad (17)$$

Работа когезии тем больше, чем выше полярность вещества, и уменьшается с ростом температуры (для жидкостей – линейно)

Полная работа когезии ($W_{\text{ког}}^*$), характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв тела по площади сечения S , определяется по формуле

$$W_{\text{ког}}^* = W_{\text{ког}} S, [W_{\text{ког}}^*] = \text{Дж} \quad (18)$$

Для идеального (бездефектного) твердого тела (ИТТ) работа когезии представляет собой прочность тела на разрыв (обратимый), или *когезионную прочность* ($W_{\text{к.п.}}$). Когезионная прочность реальных (дефектных) твердых тел (РТТ) из-за наличия дефектов в их структуре в десятки и сотни раз меньше работы когезии:

$$W_{\text{к.п.}} = W_{\text{ког}}^* (\text{ИТТ}), W_{\text{к.п.}} \ll W_{\text{ког}}^* (\text{РТТ}), [W_{\text{к.п.}}] = \text{Дж} \quad (19)$$

Работа адгезии равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв адгезионного контакта единичной площади (рис. 9)

Другими словами, это работа, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз, приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз единичной площади:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}, [W_{\text{адг}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} \quad (20)$$

Уравнение (20) называют уравнением Дюпре.

Работа адгезии тем больше, чем выше полярность участников j адгезионного контакта и чем ближе они по природе. При повышении температуры работа адгезии увеличивается. Полная работа адгезии ($W_{\text{адг}}^*$) характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв адгезионного контакта площадью S , рассчитывается по формуле

$$W_{\text{адг}}^* = W_{\text{адг}} S, [W_{\text{адг}}^*] = \text{Дж} \quad (21)$$

От работы адгезии следует отличать адгезионную прочность ($W_{\text{а.п.}}$), т.е. работу, затрачиваемую на разрушение реального адгезионного соединения. В адгезионную прочность помимо работы разрыва межмолекулярных связей ($W_{\text{адг}}^*$) входит работа, затрачиваемая на деформацию компонентов адгезионного контакта ($W_{\text{деф}}$):

$$W_{\text{а.п.}} = W_{\text{адг}}^* + W_{\text{деф}}, [W_{\text{а.п.}}] = \text{Дж} \quad (22)$$

Для реальных адгезионных соединений работа деформации в несколько раз больше самой работы адгезии:

$$W_{\text{адг}}^* \ll W_{\text{деф}}$$

При оценке адгезионной прочности контакта «адгезив - субстрат» необходимо принимать во внимание природу адгезива. При расчете полной работы адгезии ($W_{\text{адг}}^*$) и адгезионной прочности ($W_{\text{а.п.}}$), (формулы (21), (22)) зачастую вместо площади реального адгезионного контакта (S^*), определить которую довольно сложно, используют площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив (5).



Рисунок 10 - Адгезия жидкости, пленки и частиц:
 S^* - площадь реального адгезионного контакта;
 S - площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив

Как видно из рис. 10, при адгезии жидкости эти величины одинаковы ($S^* = S$); при адгезии твердых пленок площадь адгезионного контакта меньше площади субстрата ($S^* < S$), причем различие возрастает при увеличении толщины пленки; в случае, когда адгезив наносится в виде частиц (порошки ит.д.), площадь адгезионного контакта составляет очень малую долю от поверхности субстрата ($S^* \ll S$). Чтобы увеличить величину (и тем самым $W_{a.п}$), на практике на поверхность субстрата адгезив наносят в виде жидкой или упруговязкопластической массы, которая отверждается и превращается в твердую пленку по мере испарения растворителя (разбавителя).

Смачивание и растекание жидкости. Закон Юнга. Правило Антонова

Смачивание представляет собой адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной, фазы. Иным способом смачивание можно определить как поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым телом или другой жидкостью при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз.

Основной количественной характеристикой смачивания является угол смачивания (Θ), который представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз, и смоченной поверхностью (твердого или жидкого тела). В зависимости от величины угла смачивания различают следующие явления:

- 1) если $\Theta = 0^\circ$, то происходит *полное смачивание*, называемое также *растеканием*;
- 2) если $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, то имеет место смачивание (рис. 11, а);
- 3) если $\Theta = 90^\circ$, то говорят о *нейтральном смачивании*;
- 4) если $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, то наблюдается *ограниченное смачивание* или *несмачивание* (рис. 11, б);
- 5) если $\Theta = 180^\circ$, то имеет место *полное несмачивание*.

Выведем соотношение между значениями поверхностного натяжения на границах раздела контактирующих фаз и углом смачивания (Θ). В точке О три силы - $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$, $\sigma_{ж-г}$, (см. определение поверхностного натяжения рис. 12).

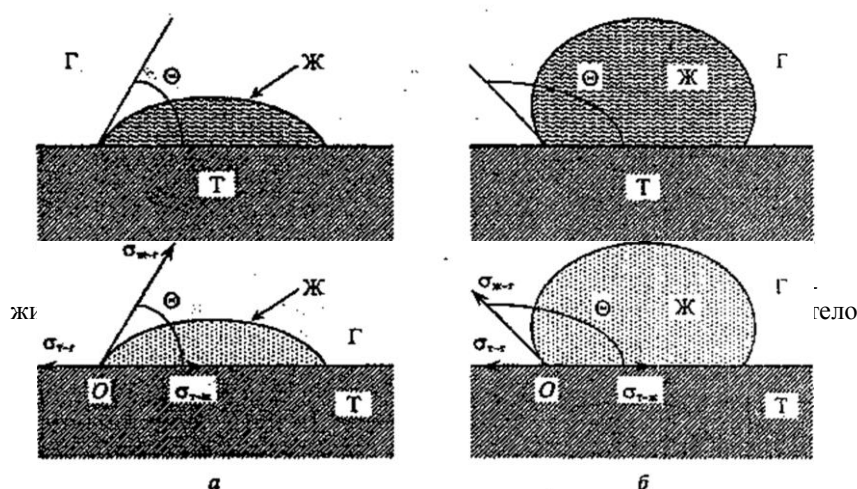


Рисунок 12 - К выводу уравнения Юнга: а - смачивание; б - несмачивание

$\sigma_{ж-г}$ — сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость - газ»;

$\sigma_{т-ж}$ — сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело - жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{т-г}$ — сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело - газ», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «твердое тело - жидкость».

В состоянии равновесия между $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$, $\sigma_{ж-г}$, в случае смачивания или несмачивания соблюдаются соотношения (23) или (24)

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta \quad (23)$$

$$\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} \cos (180 - \Theta) = \sigma_{т-ж}, \quad (24)$$

Выразив из (23), (24) $\cos \Theta$, получим выражение

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} \quad (25)$$

которое называют уравнением Юнга.

Из уравнения Юнга следует, что характер смачивания определяется соотношением между величинами $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$, а также величиной $\sigma_{ж-г}$, а именно:

- если $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta > 0$ и $\Theta < 90^\circ$; жидкость смачивает поверхность твердого тела;

- если $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta = 0$ и $\Theta = 90^\circ$; наблюдается нейтральное смачивание;

- если $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$, то $\cos \Theta < 0$ и $\Theta > 90^\circ$; жидкость не смачивает поверхность твердого тела;

чем меньше величина $\sigma_{ж-г}$ тем больше величина $\cos \Theta$ и тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Величин угла смачивания зависит от природы контактирующих фаз и температуры. При увеличении температуры угол смачивания уменьшается, что определяется, главным образом, температурной зависимостью поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость - газ». Природа контактирующих фаз влияет на величину Θ сложным образом.

Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая по природе (полярности) ближе к смачиваемой поверхности и имеет меньшее поверхностное натяжение.

Все поверхности можно условно разбить на две группы: гидрофильные (олеофобные), которые хорошо смачиваются полярными (например, водой H_2O) и не смачиваются неполярными жидкостями (например, маслом или бензолом C_6H_6) и олеофильные (гидрофобные), которые хорошо смачиваются неполярными (например, маслом или бензолом СЛЦ) и не смачиваются полярными жидкостями (например, водой H_2O).

Гидрофильной является поверхность оксидов, гидроксидов, силикатов, карбонатов и многих других минералов. Эти материалы хорошо смачиваются водой. Олеофильной считается поверхность многих пластмасс (полиэтилен $(-CH_2-)_n$, полистирол), а также сульфидов металлов. Такие материалы хорошо смачиваются маслами и бензином.

Для нахождения $W_{адг}$ уравнение Дюпре в виде (20) не используют, поскольку экспериментальное определение величин $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ затруднено. Поэтому выражение преобразуют, используя уравнение Юнга (25). Для этого формулу (20) представляют в виде

$$W_{адг} = (\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}) + \sigma_{ж-г}$$

и подставляют в нее выражение $(\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж})$ из (25):

$$W_{адг} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \Theta) \quad (26)$$

Формулу (26) называют уравнением Дюпре-Юнга. Из этого уравнения следует, что, чем меньше угол смачивания (Θ), тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым поверхностям. Например, угол смачивания водой поверхности фторопласта составляет 106° , $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ при 298 К. Из уравнения (26) получим работу адгезии, равную $52,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\cos \Theta = -0,276$). Угол смачивания водой поверхности кварца составляет 0° , а работа адгезии воды к кварцу равна $144 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\cos \Theta = 1$).

Подставив в уравнение (26) формулу (17), получим еще одну форму записи уравнения Дюпре - Юнга:

$$W_{\text{адг}} = \frac{W_{\text{ког}}}{2} (1 + \cos \Theta) \quad (27)$$

Проанализируем уравнение (27):

- 1) полное смачивание (растекание), $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$ и $W_{\text{адг}} = W_{\text{ког}}$;
- 2) смачивание, $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, $0 < \cos \Theta < 1$, $W_{\text{ког}}/2 < W_{\text{адг}}$;
- 3) несмачивание, $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, $-1 < \cos \Theta < 0$, $W_{\text{адг}} < W_{\text{ког}}/2$.

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется коэффициентом растекания по Гаркинсу:

$$f = W_{\text{адг}} - W_{\text{ког}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}, [f] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} \quad (28)$$

Согласно правилу Антонова, поверхностное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей приблизительно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с газом:

$$\sigma_{\text{ж}_1\text{-ж}_2}^{\text{нас}} = \sigma_{\text{ж}_2\text{-г}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1\text{-г}}^{\text{нас}} \quad (29)$$

В выражении (29) $\sigma_{\text{ж}_2\text{-г}}^{\text{нас}}$ - поверхностное натяжение более полярной жидкости.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением является одним из проявлений *эффекта Марангони* под которым понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Иными словами, эффект Марангони заключается в переносе вещества из объема жидкой фазы, стимулированном *grad* σ .

Смачивание реальных твердых тел. Модификация свойств поверхностей при помощи поверхностно-активных веществ

При смачивании реальных твердых тел необходимо учитывать неизбежную шероховатость поверхности этих тел. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности твердого тела, т. е. наличие впадин, выступов и прочих дефектов на этой поверхности. Количественно шероховатость характеризуют при помощи *коэффициента шероховатости* ($K_{\text{ш}}$) , который представляет собой отношение фактической площади поверхности (с учетом площади выступов, впадин и т.д.) (S^*) к площади проекции поверхности на горизонтальную плоскость (S):

$$K_{\text{ш}} = \frac{S^*}{S} \quad (30)$$

Величина коэффициента шероховатости всегда больше единицы ($K_{\text{ш}} > 1$). Поверхность металлов даже после их шлифовки характеризуется величиной $K_{\text{ш}} = 1,005-1,010$.

Величины углов смачивания жидкостью гладкой (Θ) и шероховатой поверхности ($\Theta_{\text{ш}}$) связаны *уравнением Венцеля – Дерягина*.

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \Theta_{\text{ш}}}{\cos \Theta} \quad (31)$$

Поскольку ($K_{\text{ш}} > 1$), то $|\cos \Theta_{\text{ш}}| > |\cos \Theta|$. При смачивании ($\Theta < 90^\circ$, $\cos \Theta > 0$) $\cos \Theta_{\text{ш}} > \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} < \Theta$, поэтому шероховатость увеличивает смачиваемость; при несмачивании ($\Theta > 90^\circ$, $\cos \Theta < 0$) $\cos \Theta_{\text{ш}} < \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} > \Theta$, поэтому шероховатость усиливает несмачиваемость. Иначе говоря, при увеличении степени развитости смачиваемой поверхности происходит усиление процессов смачивания или несмачивания жидкостью этой поверхности.

На практике часто возникает проблема, связанная с изменением природы поверхности, материала без изменения свойств объема этого материала. Иными словами, иногда есть необходимость сделать поверхность полярного материала (керамика, древесина и т. д.), являющегося гидрофильным (смачиваемым водой), гидрофобной (не смачиваемой водой). И наоборот, порой нужно, чтобы поверхность неполярного материала (полиэтилен, полистирол и т. д.), являющегося олеофильным (смачиваемым маслом), сделать олеофобной (не смачиваемой маслом). В первом случае говорят о *гидрофобизации* (олеофилизации), а во втором - о *гидрофилизации* (олеофобизации) поверхности.

Существует два основных способа изменения природы поверхности материала - *адгезионная* или *адсорбционная лиофилизация* (лиофобизация). При адгезионной лиофилизации на поверхность материала наносят слой адгезива, который образует прочный адгезионный контакт с поверхностью материала, но обладает другими поверхностными характеристиками (рис. 13). Примерами адгезионной гидрофобизации могут служить покраска древесины масляными или эмалевыми (алкидными) красками, а также воронение стали.

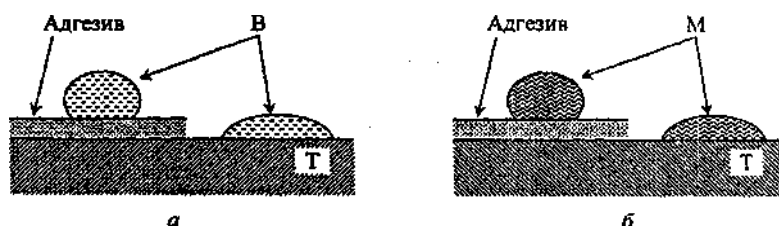


Рисунок 13 - Адгезионная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности: В (вода) - полярная жидкость; М (масло) - неполярная жидкость

При адсорбционной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала тем или иным способом наносят ПАВ, которое образует на поверхности этого материала мономолекулярный слой. Молекулы ПАВ определенным образом ориентируются на твердой поверхности, поэтому результатом адсорбции ПАВ является изменение природы поверхности

(гидрофильная поверхность становится гидрофобной и наоборот) (рис. 14). Примером адсорбционной гидрофобизации служит обработка тканей специальными составами для придания им водоотталкивающих свойств (брезент для палаток, ткани для одежды и т. д.).

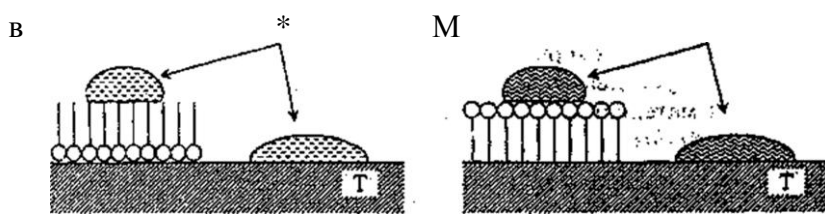


Рис. 2.15. Адсорбционная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности:

В (вода) - полярная жидкость;
М (масло) - неполярная жидкость; о — ПАВ

Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. Адсорбционная лиофилизация (лиофобизация) требует меньшего расхода модификатора поверхности, чем адгезионная: толщина мономолекулярного слоя ПАВ не превышает несколько десятков ангстрем ($d < 10^{-9}$ м), а толщина адгезионного покрытия варьируется от долей микрометра до миллиметров ($d = 10^{-4} - 10^{-3}$ м). С другой стороны, прочность контакта «адгезив — субстрат» обычно значительно выше, чем энергия связи молекул ПАВ с поверхностью, вследствие чего нанесенное адгезионным способом покрытие, как правило, более стойко и долговременно.

2.5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Раздел физической химии "Фазовые равновесия" изучает равновесия гетерогенных систем. Важнейшими понятиями для данной раздела являются фаза, число составляющих веществ, компонент, число степеней свободы.

Фаза - это однородная часть неоднородной системы, обладающая во всех, своих точках химическими и термодинамическими свойствами и отделена от других частей поверхностью раздела. Например, если в сосуде находится

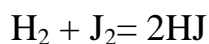
насыщенный раствор хлористого натрия, то, при наличии на дне сосуда кристаллов соли и пара над раствором, данная система будет трехфазная; она имеет одну жидкую, одну кристаллическую и одну парообразную фазу.

Системы, состоящие более чем из одной фазы, называются гетерогенными.

Число составляющих веществ - число веществ, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Например, в водном растворе хлористого натрия составляющими веществами являются NaCl и H₂O. Ионы Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻ реально существующие в растворе не могут быть причислены к числу составляющих веществ, так как ни один из этих ионов не может быть извлечен из системы.

Компонентами - называются независимые составляющие вещества системы.

Число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы. Если между составляющими, веществами невозможны химические реакции, то число компонентов совпадает с числом составляющих веществ. Если в системе возможны реакции, то число компонентов меньше числа составляющих веществ на число возможных реакций. Например, в системе H₂, J₂, HJ возможно протекание реакции:



При равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$\frac{[\text{HJ}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]} = K$$

Поэтому для определения состава системы достаточно знать концентрации двух веществ. То есть эту систему можно, рассматривать как двухкомпонентную.

Число степеней свободы - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять без изменения числа и природы фаз, находящихся в равновесии. К этим параметрам относятся температура, давление и концентрация веществ в системе.

В гетерогенных системах возможны переходы вещества от одной фазы в другую (агрегатные и полиморфные превращения, растворение твердых веществ, образование химических соединений и т.д.).

Практически важным является определение условий, при которых данные фазы системы могут существовать в равновесии. Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, определяются правилом Фаз Гиббса:

$$\Phi + C = K + 2$$

где Φ - число фаз, C - число степеней свободы, K - число компонентов в данное равновесной системе. При этом 2 учитывает внешние интенсивные параметры, оказывающие влияние на состояние системы. В нашем случае это давление и температура. Если состояние системы кроме этих факторов зависит еще, например, от напряженности электрического поля, то уравнение Гиббса примет вид:

$$\Phi + C = K + 3$$

То есть, в общем случае, цифра в уравнении Гиббса показывает число внешних факторов от которых зависит состояние системы.

Для описания состояния гетерогенных равновесных систем термодинамике, наряду с аналитическим методом, широко используется графический метод или диаграммы состояния.

Диаграмма состояния - это, графическое изображение зависимостей, между термодинамическими параметрами состояния гетерогенной системы.

Каждая точка на диаграмме состояния, называется фигуративной точкой, определяет численное значение параметров, характеризующих данное состояние системы. Наиболее часто употребляются диаграммы, в координатах сослав - температура-давление.

Диаграмма состояния системы дает ее полное термодинамическое описание и поэтому является основным методом изучения гетерогенных систем. Наибольший теоретический и практический интерес представляют диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

В уравнения состояния двухкомпонентных систем входят четыре переменные: температура, давление и количества обоих компонентов. И мы должны строить диаграмму состояния в четырехмерном пространстве, что невозможно. Если количества обоих компонентов связать функциональной зависимостью, т.е. выразить их с помощью концентраций, выраженной в молярных или весовых процентах, то получим уравнение с тремя переменными (P , T , C). Тогда мы можем построить объемную, трехмерную диаграмму состояния. Однако не всегда

строить такую диаграмму. Если процессы изучаются при постоянном давлении, например, процессы кристаллизации, то диаграммы состояния строят в координатах температура-состав, т.е. на плоскости. В этом случае ($p = \text{const}$), число внешних переменных в уравнении Гиббса уменьшится на единицу, и оно примет вид:

$$\Phi + C = K - 1$$

Диаграммы в координатах температура кристаллизации-состав являются частным, но распространенным случаем диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Эти диаграммы часто называют диаграммами плавкости. По ним можно судить о числе равновесных фаз, их составе, температурах существования и т.д.

Диаграммы состояния различных систем строят на основании опытных данных. Наиболее распространенным методом построения диаграмм является метод термического анализа, основанный на наблюдении скорости охлаждения расплавленных чистых веществ и расплавов различного состава.

На рис 1 представлена диаграмма плавкости системы Cd-Bi. Диаграммы такого типа называют, диаграммами с простой эвтектикой. Ее особенность в том, что при кристаллизации двухкомпонентного расплава выделяются чистые кристаллы каждого из компонентов.

На оси абсцисс отложен состав системы в весовых процентах, а на оси ординат температура.

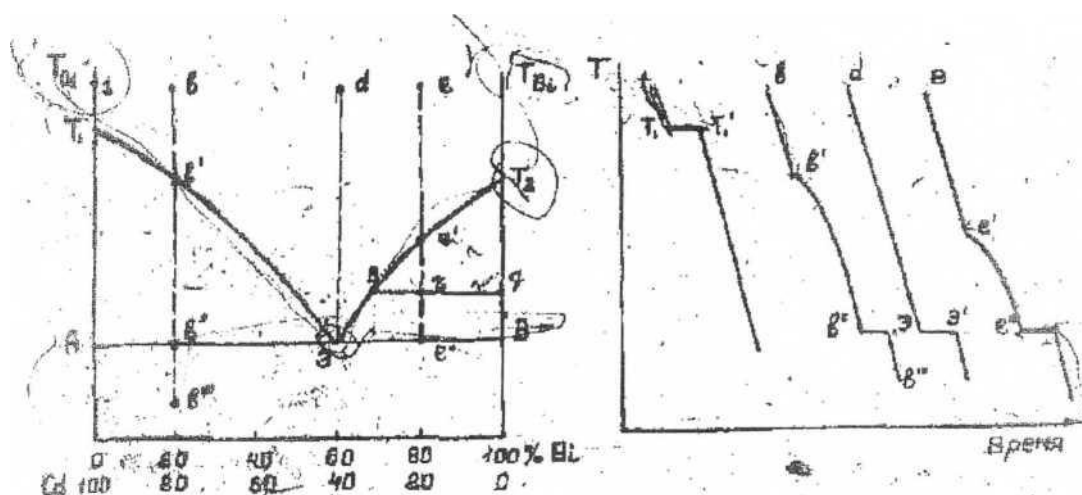


Рисунок 1 - Диаграмма состояния и кривые охлаждения

Точки T_1 и T_2 соответствуют температурам кристаллизации (плавления) чистых компонентов: кадмия и висмута. Линия $T_1ЭТ_2$ называется линией ликвидуса. Выше этой линии существует только жидкая фаза. Линия $АЭВ$ называется линией солидуса, она соответствует температурам окончания кристаллизации твердых фаз. Области $T_1ЭА$ и $T_2ЭВ$ - гетерогенные области существования двух равновесных фаз: кристаллов одного из компонентов и расплава.

Рассмотрим кривые охлаждения чистых компонентов и их сплавов I.

1. Кристаллизация чистого компонента (кадмий, тчк.1). Нагреем кадмий выше температуры его плавления и будем следить за изменением температуры во времени при его равномерном охлаждении. Участок кривой до тчк. T_1 , соответствует охлаждению жидкой фазы. Число, степеней свободы на этом участке

$$C_1 = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$$

поэтому температура может меняться произвольно. Состав в данном случае не изменяется (чистое вещество). В тчк. T_1 начинается кристаллизация, т.е. система становится двухфазной и число степеней свободы равно 0:

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Это означает, что ни один параметр системы не может изменяться без нарушения равновесия системы. Поэтому пока в системе существуют две фазы: кристаллы и расплав, температура будет оставаться постоянной за, счет того,

что при кристаллизации выделяется теплота, которая компенсирует охлаждение системы в целом. На кривой охлаждения постоянству температуры соответствует горизонтальный участок. После завершения кристаллизации, система вновь становится однофазной и происходит ее равномерное охлаждение (участок $T_1''T_1'''$).

2. Кристаллизация кадмия из расплава, содержащего другой компонент (т.чк. В), соответствует составу 80% Cd и 20% Bi). Участок ВВ характеризует охлаждение однофазного жидкого расплава двухкомпонентной системы. При температуре, соответствующей т.чк. В, начинается кристаллизация кадмия. Число степеней свободы равно 1:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

т.е. произвольно можно менять один параметр либо температуру, либо состав. Каждому составу расплава соответствует определенная температура начала кристаллизации. Это означает, что кристаллизация кадмия протекает при непрерывном изменении состава жидкой фазы (содержание Cd в расплаве уменьшается, а Bi - увеличивается). Поэтому на кривой охлаждения мы имеем не площадку, а дугу (участок В' В''), отражающую постепенное выделение теплоты кристаллизации при образовании возрастающего количества твердой фазы в системе.

В точке В'' расплав становится насыщенным относительно другого компонента (в данном случае Bi). Начинается одновременная кристаллизация Cd и Bi.

В этой точке в системе существует три равновесных фазы: кристаллы кадмия, кристаллы и расплав: число степеней свободы равно 0:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

Это означает, что ни состав жидкой фазы, ни температура не будут изменяться и на кривой охлаждения мы будем иметь площадку. После затвердевания всего расплава, мы опять наблюдаем равномерное охлаждение кристаллических фаз (число степеней свободы = 1). Следует отметить, что для всех точек, лежащих на линии солидуса (АЭВ), состав жидкой фазы одинаков и соответствует составу точки Э. Точка Э, образованная пересечением кривых кристаллизации компонентов, называется эвтектической. Жидкая фаза, состав которой соответствует т.чк. Э, называется жидкой эвтектикой, а закристаллизованная - твердой эвтектикой.

3. Кристаллизация эвтектической смеси (тчк. d). При охлаждении расплава, соответствующего эвтектическому составу (на рис. 1 40% Cd 60% Bi), до температуры й. тчк. Э, происходит равномерное охлаждение жидкой фазы (участок dЭ). В тчк. Э начинает кристаллизоваться твердая эвтектика (кр. Cd + кр. Bi). В равновесии находятся три фазы: число степеней свободы равно 0. Поэтому на кривой охлаждения, мы будем наблюдать площадку (участок ЭЭ'/ После затвердения жидкой эвтектики происходит дальнейшее равномерное охлаждение твердой эвтектики.

Твердая эвтектика представляет, собой механическую смесь мелких кристаллов обоих компонентов и поэтому отличается наиболее механическими свойствами. Сплав эвтектического состава имеет самую низкую температуру плавления из всех возможных сплавов данной пары веществ.

Аналогичное рассуждение можно провести для кристаллизации висмута и его сплавов, содержащих кадмий.

Как видно из диаграммы, при охлаждении сплавов вначале выделяются кристаллы одного из веществ, находящегося в избытке по сравнению с его содержанием в эвтектической точке. Затем, когда состав расплава достигает эвтектического, происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов при постоянной температуре.

Рассмотренная диаграмма позволяет решить вопрос, в каком состоянии находится система, образованная данной парой веществ, при различных температурах. Так, например, смесь, содержащая 20% Cd и 80% Bi при температуре тчк. (рис. 1) представляет собой равновесную гетерогенную систему, состоящую из жидкой и кристаллической фаз. Для определения состава этих фаз. надо провести горизонталь через тчк. г до пересечения, с границами области., в которой лежит эта точка, (линия Srg). Перпендикуляр, опущенный из тчк. S на ось абсцисс, докажет состав жидкой фазы; а перпендикуляр, опущенный из тчк. г - даст состав твердой фазы (в данном случае кристаллы компонента Bi).

Относительные количества каждой из равновесных фаз в тчк. г можно определить по правилу рычага: отношение масс жидкой ($g_{ж}$) и твердой фаз ($g_{тв}$) обратно пропорционально длинам отрезков sg и rg.

В двухкомпонентных системах при кристаллизации компонентов возможно образование химических соединений. В зависимости от свойств этих соединений возможны два основных случая диаграмм состояния:

1. Химическое соединение плавится без разложения.

В точке плавления состав твердой фазы соответствует составу жидкой фазы. Такое плавление называется конгруэнтным. Диаграмма состояния в этом случае имеет вид, представленный на рис. 2.

Химическое соединение при плавлении не отличается от чистого вещества и дает такую же кривую охлаждения (тчк. 3) с температурной остановкой при кристаллизации (тчк. 3'). Такого типа диаграммы можно разбить на части ординатами проходящими через точку плавления химического соединения и Через точку соответствующую составу соединения. На рис. 3.2 диаграмма разбита на две части, каждая из которых представляет собой диаграмму состояния с простой эвтектикой, "рассмотренную" ранее. Каждая из этих диаграмм характеризуется своей эвтектической точкой: в тчк. Э, кристаллизуются кристаллы вещества R и кристаллы химического соединения АВ в тчк. Э_а кристаллизуются кристаллы S и кристаллы АВ.

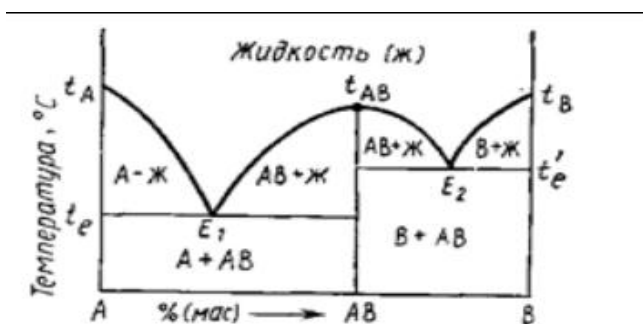


Рисунок 2.- Диаграмма состояния с конгруэнтным плавлением химического соединения

Образование химического соединения легко и надежно определяется С помощью термического анализа и построенной, на основ его данных диаграмме состояния.

Рассмотрим, например, системы из двух ограниченно растворимых жидкостей.

Все жидкости в той или иной степени растворяются друг в друге. По растворимости жидкости можно разделить на три типа:

1. Неограниченная растворимость: бензол-толуол, бензол-хлороформ.
2. Практически не растворимые друг в друге жидкости: бензол-вода, ртуть-вода.
3. Ограниченная растворимость: анилин-вода, ацетон-вода.

Ограниченную растворимость в двухкомпонентной системе можно наблюдать на примере системы фенол-вода (рис. 3).

Если к определенному количеству воды прибавить небольшими порциями фенол, то до некоторой концентрации будет образовываться однородный раствор фенола в воде. В тчк. В достигается насыщение (при данной температуре) воды фенолом; дальнейшее добавление фенола вызовет появление новой фазы, насыщенного раствора воды в феноле, состав которого соответствует точке С

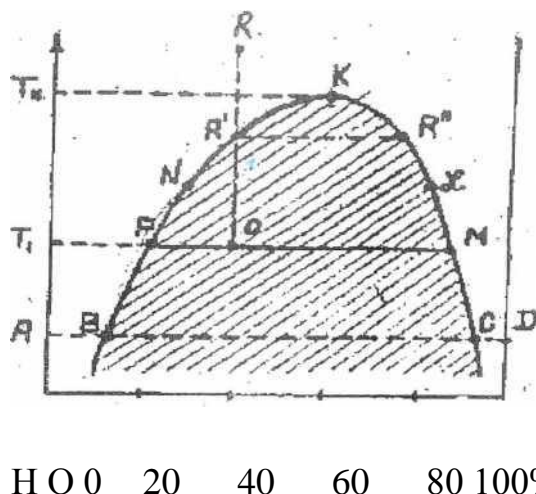


Рисунок 3.- Диаграмма состояния с верхней критической температурой растворения

Т.е. в тчк. В гомогенная система распадается на две фазы: насыщенный раствор фенола в воде состава тчк. В и насыщенный раствор воды в феноле состава тчк. В. Дальнейшее добавление фенола (участок BC) не изменяет состава каждой фазы, изменяется их относительное количество: количество раствора воды в феноле возрастает, а количество раствора фенола в воде уменьшается. После тчк. С (участок CD) система вновь становится гомогенной; существует только одна фаза - ненасыщенный раствор воды в феноле. Таким образом, на участке BC, мы имеем в равновесии две жидкие фазы с постоянным при данной температуре составом каждой из них.

Растворимость веществ зависит от температуры. Увеличение или уменьшение растворимости с повышением, температуры определяется характером взаимодействия данной пары веществ. Если при растворении теплота поглощается, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, с повышением температуры растворимость увеличивается. Если теплота выделяется (экзотермический процесс), то с повышением температуры растворимость уменьшается. Возможен и третий случай - с изменением температуры тепловой эффект растворения меняет знак; от эндотермического через нуль переходит к экзотермическому или наоборот. Все эти случаи зависимости растворимости от температуры находят отражение на диаграмме.

Для системы фенол - вода растворимость компонентов друг в друге с повышением температуры увеличивается.

Кривая BNK характеризует рост растворимости фенола в воде при повышении температуры. Кривая CZK характеризует аналогичное увеличение растворимости воды в феноле. Как видно, из рис. 3.4 по мере повышения температуры составы равновесных фаз сближаются в тчк. К они совпадают. Это означает, что при температуре, соответствующей тчк. К (T_K) и выше, ее система становится однородной, т.е. выше этой температуры фенол и вода неограниченно взаимно растворимы.

Температура, соответствующая максимуму на кривой растворимости, называется верхней критической температурой растворения.

Во втором случае растворимость компонентов возрастает с понижением температуры (рис. 4а, система коллидин-вода). Соответствующий минимум на кривой зависимости растворимости компонентов и температуры называется нижней критической температурой растворения.

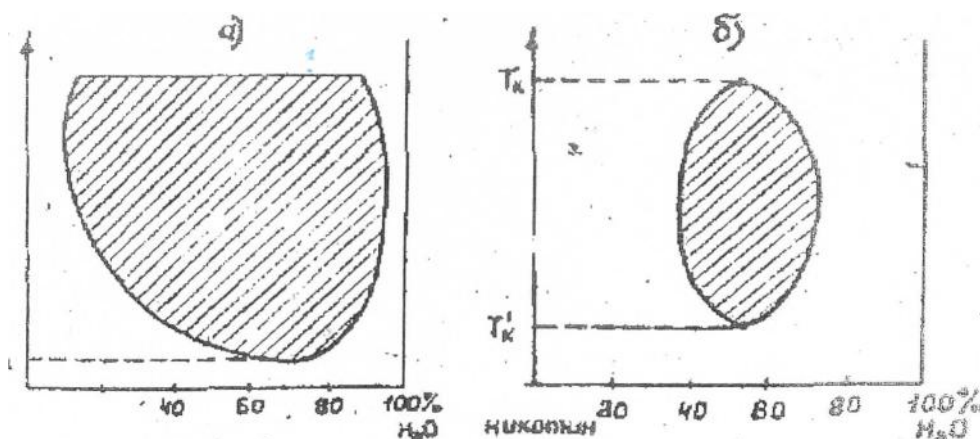


Рисунок 4. Диаграммы состояния с нижней (а); с верхней и нижней (б) критическими температурами растворения

Существуют системы (например, никотин-вода, рис. 5.5) и с верхней и с нижней критической температурой растворения.

Полученные диаграммы можно применять для анализа состояния систем. Так, например, из рис. 4 видно, что система общим составом тчк. R, в тчк. R распадается на две фазы состава R и R'. При дальнейшем понижении температуры до T, система состоит из двух равновесных фаз состава P и M. Относительное количество этих фаз можно определить по правилу рычага

$$\frac{\text{Масса состава P}}{\text{Масса состава M}} = \frac{OM}{OP}$$

Растворы могут образовываться также и при кристаллизации твердых веществ. В этом случае возможно образование твердых растворов замещения и твердых растворов внедрения.

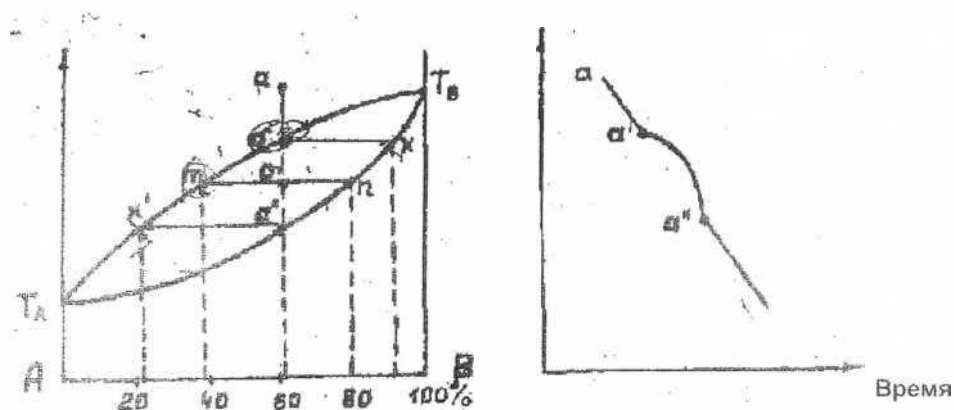


Рисунок 5 - Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии

Твердые растворы замещения (рис. 5) характеризуются неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Верхняя кривая на диаграмме - линия ликвидуса. Все точки этой кривой соответствуют температурам начала кристаллизации твердых растворов. Нижняя кривая - солидуса: линия окончания кристаллизации раствора. В тчк. а из расплава начинает выкристаллизовываться твердый раствор, состава тчк. Х. Процесс кристаллизации продолжается до тчк а'. При этом состав твердой фазы постоянно изменяется по кривой солидуса от тчк Х до тчк, а'', а состав расплава изменяется по кривой ликвидуса. Из рисунка видно, что при кристаллизации твердого раствора расплав обогащается более легкоплавким компонентом, - а твердая фаза - более тугоплавким. Минимальное число степеней свободы при кристаллизации растворов замещения равно

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Для твёрдых растворов внедрения характерна ограниченная растворимость в твердом состоянии (рис. 6).

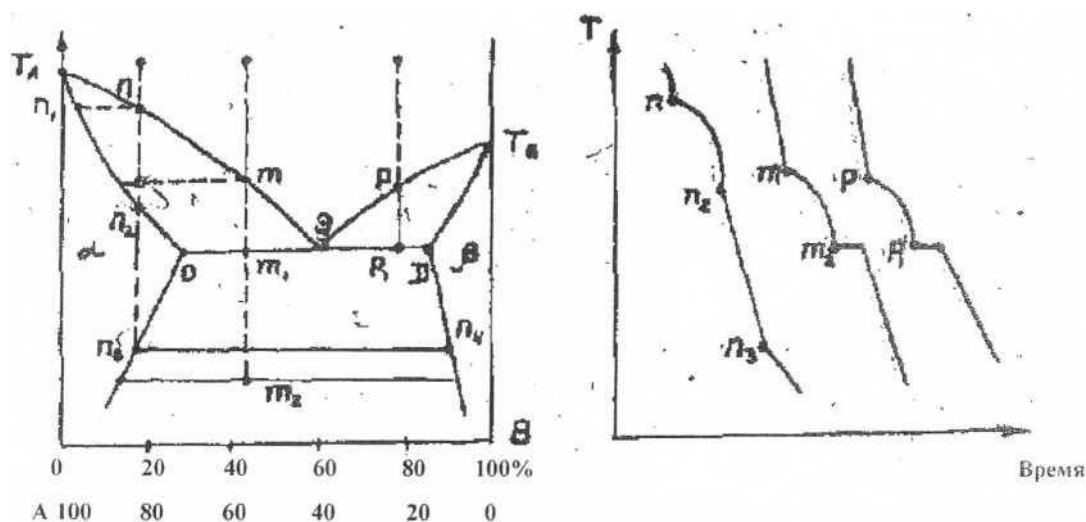


Рисунок 6 - Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии

Отличие этой диаграммы, от рассмотренной ранее, в том, что при кристаллизации образуется два твердых раствора: насыщенный раствор В в А (α) и насыщенный раствор АВВ (β).

Рассмотрим изменения в системе при движении ряда фигуративных точек. В тчк. n_1 начинается кристаллизация твердого раствора состава тчк. щ. При дальнейшем понижении температуры составы расплава и твердого раствора изменяются по кривым $T_{AЭ}$ и T_{A0} соответственно. В тчк. n_2 заканчивается кристаллизация твердого раствора и до тчк. n_3 происходит равномерное охлаждение кристаллической фазы. В тчк. n_3 , фаза раствора α распадается на две равновесные твердые фазы: раствор α состава n_3 , и раствор β состава n_4 .

При дальнейшем охлаждении составы этих растворов непрерывно изменяются.

От тчк. m до тчк. m_1 также кристаллизуется раствор α переменного состава. В тчк. m_1 начинает кристаллизоваться и раствор β , система становится трехфазной (раствор α , раствор β и расплав состав тчк. $Э$). Каждой точке прямой OD отвечает равновесие трех этих фаз. Причем составы растворов α и β передаются точками O и D), соответственно. При температурах ниже тчк. m_1 , существуют твердые равновесные, фазы растворов α и β состав которых изменяется с температурой.

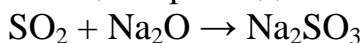
Рассмотренные диаграммы представляют собой простейшие основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

2.6. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА.

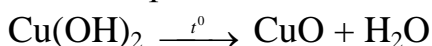
Существуют два типа химических реакций:

Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

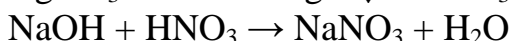
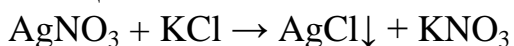
Реакции присоединения



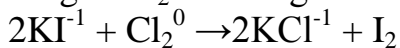
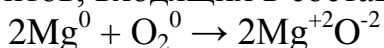
Реакции разложения



Реакции обмена



Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:



Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**.

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе (фотосинтез) и технике. К окислительно-восстановительным реакциям относятся: процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, нанесение металлических покрытий на металлические и неметаллические изделия. Химическое никелирование, меднение, золочение, палладирование широко используется в электронной и вычислительной технике, электротехнике, для получения печатных схем.

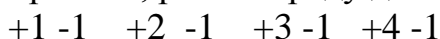
При изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. В качестве окислителя служит хлорид железа (III). $\text{Cu} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Fe}^{2+}$. Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной конфигурации.

Степень окисления

Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Расчет степени окисления. Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

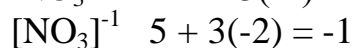
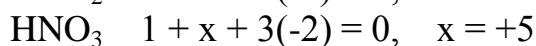
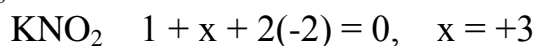
1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0 ; O_2^0).
2. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу -O-O-, в которой степень окисления кислорода (-1)).
3. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.
Примеры: $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{B}_4^{+3}\text{O}_7^{-2}$; $\text{K}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}_4^{-2}$; $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$; $\text{K}_2^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$.
4. Степень окисления элемента в виде одноименного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона.



Примеры: NaJ ; MgCl_2 ; AlF_3 ; ZrBr_4 .

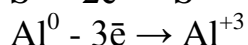
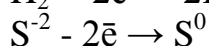
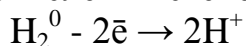
5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

Пример. Рассчитать степень окисления азота в соединениях KNO_2 и HNO_3 .

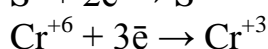
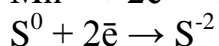
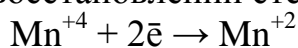


Окисление, восстановление.

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Атомы или ионы, которые отдают электроны - восстановители. Процесс отдачи электронов - окисление. При окислении степень окисления повышается:



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются окислителями. Процесс присоединения электронов - восстановление. При восстановлении степень окисления понижается:



Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён 8 электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n - номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие окислители и восстановители

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод, CO, H ₂ S, SO ₂ , H ₂ SO ₃ и соли сернистой кислоты	Галогены; O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , K ₂ MnO ₄ Соли хромовых кислот K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄ .
Бескислородные кислоты: HI, HBr, HCl, H ₂ S Соли SnCl ₂ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	Кислоты: HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (конц.), H ₂ SeO ₄ , HClO ₄ , HMnO ₄
Соединения азота: HNO ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ (гидразин), NO	Оксиды металлов: CuO, Ag ₂ O, PbO ₂ , CrO ₃ , MnO ₂
Фосфористая кислота H ₃ PO ₃	Ионы благородных металлов: Ag ⁺ , Au ³⁺ и др.
Органические соединения: спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза	Хлорид железа (III) FeCl ₃ Гипохлориты, хлораты и перхлораты "Царская водка" (смесь концентрированных азотной и соляной кислот)
Катод при электролизе	Анод при электролизе

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Электронный баланс - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

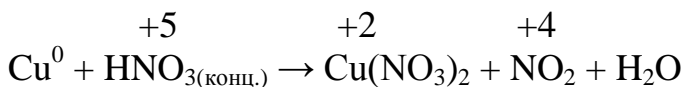
Уравнение составляется в несколько стадий:

1. Записать схему реакции.
2. Проставить степени окисления над знаками элементов.
3. Выделить элементы, изменяющие степени окисления и определить число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.
4. Составить уравнения электронного баланса. Найти наименьшее общее кратное (НОК) и дополнительные множители (ДМ). Сложить уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умноженные на дополнительные множители.
5. Коэффициенты перед окислителем и восстановителем перенести в молекулярное уравнение. Проверить, расходуется ли окислитель или восстановитель на процессы, не связанные с окислением и восстановлением. Подобрать коэффициенты для всех остальных участников реакции.
6. Уравнять атомы водорода и кислорода.

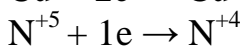
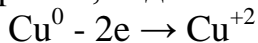
Пример. Расставить коэффициенты в уравнении



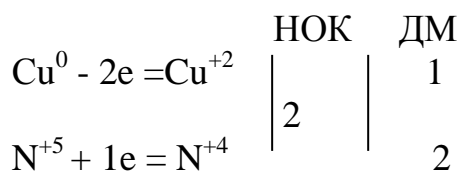
1. Проставить степени окисления над элементами, атомы которых их изменяют



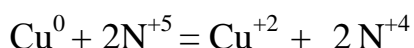
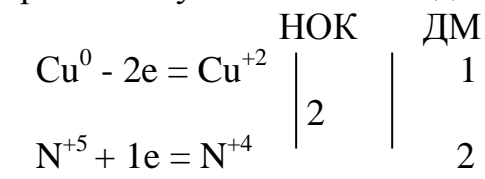
2. Составить уравнения электронного баланса. Определить число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем



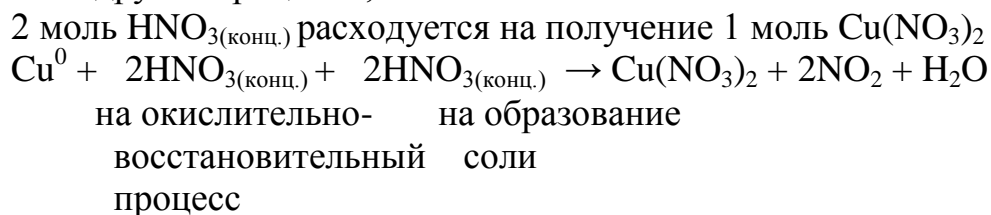
4. Найти наименьшее общее кратное (НОК) между числом отданных и принятых электронов. Определить дополнительные множители.



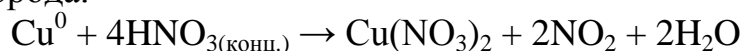
4. Сложить уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умноженные на дополнительные множители.



5. Коэффициенты, стоящие перед восстановителем и окислителем перенести в молекулярное уравнение. Проверить расходуется ли азотная кислота на другие процессы, не связанные с окислением и восстановлением.



6. Сложить молекулы азотной кислоты и уравнивать атомы водорода и кислорода.



Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя.

В окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Эквивалентом окислителя или восстановителя называется некоторая реальная или условная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в окислительно-восстановительной реакции. Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя равна молярной массе окислителя, деленной на число электронов, принятых в данной реакции одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалента восстановителя равна молярной массе восстановителя, деленной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

$$M_{\text{эк(окисл)}} = \frac{M_{\text{окисл}}}{n_e^-}; \text{ г / моль}$$

$$M_{\text{эк(восст)}} = \frac{M_{\text{восст}}}{n_e^-}; \text{ г / моль}$$

где n_e^- - число принятых электронов одной молекулой окислителя или число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Например, при протекании реакции:



в кислой среде ($\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$) Mn^{+7} присоединяет 5 электронов,

$$\text{поэтому } M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e^-} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{ г / моль}$$

в нейтральной среде ($\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$) Mn^{+7} присоединяет 3 электрона,

$$\text{поэтому } M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e^-} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{ г / моль}$$

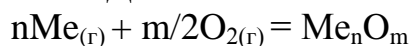
в щелочной среде ($\text{Mn}^{+7} + 1e = \text{Mn}^{+6}$) Mn^{+7} присоединяет 1 электрон,

$$\text{поэтому } M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e^-} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г / моль}$$

7. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

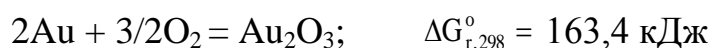
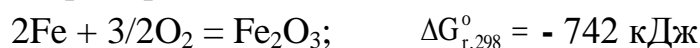
Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием окружающей среды. При этом металл из свободного состояния переходит в химически связанное.

Большинство металлов в свободном состоянии является термодинамически нестабильными и способны под действием окислителей самопроизвольно окисляться. Для большинства металлов при окислении их по схеме



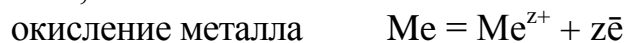
изменение энергии Гиббса отрицательно, $\Delta G_r^0 < 0$.

Например,



Следовательно, даже малоактивные металлы способны самопроизвольно окисляться кислородом воздуха. И только золото устойчиво против окисления кислородом¹. Поэтому почти все металлы могут подвергаться коррозии. Борьба с коррозией является исключительно важной проблемой. Установлено, что ежегодно за счет коррозии разрушается до 15-20% годового производства железа. При этом безвозвратные потери от рассеивания продуктов коррозии достигают 5-6%. Остальное количество металла возвращается на переработку в металлургический передел. Для замедления процессов коррозии и снижения потерь металлов широко используются различные методы защиты металлов от коррозии.

Процесс коррозии может быть представлен в виде двух сопряженных процессов;



восстановление



В установившемся режиме скорость процесса окисления металла ($v_{\text{окисл.}}$) равна скорости процесса восстановления окислителя ($v_{\text{восст.}}$) $v_{\text{окисл.}} = v_{\text{восст.}}$. Поэтому снижение скорости любого процесса (окисления или восстановления) приводит к замедлению суммарного коррозионного процесса.

Классификация коррозионных процессов

По механизму взаимодействия металла с окружающей средой коррозионные процессы можно подразделить на два типа: химическую коррозию и электрохимическую коррозию.

Х и м и ч е с к а я к о р р о з и я - это самопроизвольное окисление металла под действием окружающей среды, протекающее в отсутствие электролита без возникновения электрического тока в системе. При этом процесс окисления металла

и восстановления окислителя происходит одной и той же точке поверхности металла.

Э л е к т р о х и м и ч е с к а я к о р р о з и я - это самопроизвольное окисление металла под действием окружающей среды за счет протекания на его поверхности электрохимических процессов. При этом процессы окисления металла восстановления окислителя пространственно разделены и протекают в различных точках поверхности металла.

По характеру взаимодействия металлов с окружающей средой химическая коррозия подразделяется на два вида: газовую и жидкостную.

Г а з о в а я к о р р о з и я протекает в окислительной газовой среде в условиях, исключающих образование на поверхности металла слоя конденсированной влаги.

Ж и д к о с т н а я к о р р о з и я протекает в неводных органических средах - нефтепродуктах, содержащих сернистые или галоидные соединения, также в других органических средах.

По характеру взаимодействия металлов с окружающей средой электрохимическая коррозия подразделяется на коррозии "в среде электролитов, атмосферную коррозию, почвенную коррозию и коррозию под действием внешнего электрического тока.

К о р р о з и я в с р е д е э л е к т р о л и т о в протекает при нахождении металла в водных растворах электролитов - солей, кислот, щелочей, в морской воде и других электролитах. Коррозия особенно, усиливается при наличии в электролите растворенных окислителей, например, кислорода.

А т м о с ф е р н а я к о р р о з и я протекает во влажном воздухе при обычной температуре. При этом на поверхности металла образуется содержащая растворенный кислород пленка конденсированной влаги, в которой и происходит окисление металла.

П о ч в е н н а я к о р р о з и я протекает на поверхности металла в почвах за счет контакта металла с влагой почвы, содержащей растворенный кислород. Протекает особенно интенсивно в почвах с высокой влажностью и кислотностью.

К о р р о з и я п о д д е й с т в и е м в н е ш н е г о э л е к т р и ч е с к о г о т о к а происходит на поверхности металла в почвах под действием блуждающих токов, возникающих от посторонних источников - линии электропередач, электрического рельсового транспорта, электроустановок постоянного тока.

По типу коррозионного разрушения металлов различают следующие виды коррозии: равномерную, местную и межкристаллитную.

П р и р а в н о м е р н о й к о р р о з и и происходит равномерное окисление всей поверхности металла. При местной коррозии окисление происходит на отдельных участках и проявляется в виде пятен и язв. Этот вид коррозии более опасен, так как коррозия проникает на большую глубину. **М е ж к р и с т л л и т н а я к о р р о з и я** протекает по границам зерен металла и является наиболее опасным видом коррозии, так как практически не проявляется на поверхности, но приводит к резкому снижению прочности металла.

Скорость коррозии и ее характеристика

Количественно скорость коррозии может характеризоваться следующими показателями:

Весовой показатель коррозии K_m - масса металла, превратившегося в продукты коррозии в единицу времени с единицы площади поверхности.

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где Δm – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

S - площадь поверхности, m^2 ;

τ - время коррозии, (ч, год).

Применяется только для характеристики равномерной коррозии.

Глубинный показатель коррозии, Π - глубина проникновения коррозии в металл в единицу времени

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau} \text{ (мм/год)}$$

где δ - глубина проникновения коррозии в металл, мм;

τ - время коррозии, год.

Объемный показатель коррозии - K_v - объем газа (н.,у.), поглощенного или выделенного в процессе коррозии металла в единицы поверхности металла в единицу времени.

$$K_v = \frac{V}{S \cdot \tau} \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{ч)}$$

где V - объем газа, $см^3$;

S - площадь поверхности металла, $м^2$;

τ - время коррозии, ч.

Весовой K и глубинный Π показатели коррозии связаны между собой следующим уравнением

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho} = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho} \text{ (мм/год)}$$

где K_m - весовой показатель коррозии, $г/м^2ч$;

ρ - плотность металла, $г/см^3$;

8760 - число часов в году.

Объемный показатель коррозии K_v связан с весовым показателем коррозии K_m следующим уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Ме})} \cdot V_{\text{эк(газа)}} \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{ч)}$$

где K_m - весовой показатель коррозии, $г/м^2ч$;

$V_{\text{эк(газа)}}$ - эквивалентный объем газа, $см^3\text{/моль}$;

$M_{\text{эк}}(\text{Ме})$ - молярная масса эквивалента металла, $г/моль$.

По коррозионной стойкости в зависимости от величины глубинного показателя коррозии металла подразделяются на 10 групп (ГОСТ-13819-68).

№ пп	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Понижено стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

Рассмотрим примеры расчета показателей скорости коррозии.

Пример 1. Рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии алюминия в концентрированной серной кислоте и произвести количественную оценку стойкости алюминия, если образец размером $a \times b \times c = 50 \times 30 \times 1$ мм до испытания имел массу $m_0 = 4,053$ г, после восьмисуточного испытания $m_1 = 4,0189$ г. Плотность алюминия $\rho = 2,7$ г/см³.

Решение.

Рассчитываем весовой показатель коррозии K по уравнению (3)

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

Изменение массы образца при коррозии

$$\Delta m = m_0 - m_1 = 4,053 - 4,0189 = 0,0341 \text{ г. Полная поверхность образца}$$

$$S = 2ab + c(2a + 2b) = 2 \cdot 5 \cdot 3 + 0,1(2 \cdot 5 + 2 \cdot 3) = 31,6 \text{ см}^2 = 0,00316 \text{ м}^2.$$

Время коррозии

$$\tau = 24 \times 8 = 192 \text{ ч.}$$

Тогда:

$$K_m = \frac{0,0341}{0,00316 \cdot 192} = 0,0562 \text{ г/м}^2\text{ч.}$$

2. Рассчитываем глубинный показатель коррозии по уравнению (6)

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho} = \frac{0,0562 \cdot 8,76}{2,7} = 0,182 \text{ мм/ГОД}$$

В соответствии с таблицей коррозионной стойкости (ГОСТ И3819-68) образец алюминия относится к пониженной группе стойкости (балл 6) по десятибалльной шкале.

Пример 2. Рассчитать весовой, объемный и токовый показатели при равномерной коррозии железе, если в соляной кислоте глубинный показатель коррозии равен $\Pi = 0,1$ мм/год. Плотность железа $\rho = 7,8$ г/см³.

Решение.

1. В соответствии с уравнением (6) определяем весовой показатель коррозии K_m

$$K_m = \frac{\Pi \cdot \rho}{8,76} = \frac{0,1 \cdot 7,8}{8,76} = 0,089 \text{ г/м}^2\text{ч}$$

2. Объемный показатель коррозии K_v рассчитываем по уравнению (5) -

$$K_v = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Fe})} \cdot V_{\text{эк}}(\text{H}_2)$$

Учитывая, что коррозия железа в соляной кислоте будет протекать по уравнению

$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$, молярная масса эквивалента железа в этой реакции будет равна .

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{M_{\text{Fe}}}{2} = \frac{55,84}{2} = 27,92 \text{ г/моль}$$

Эквивалентной объем водорода $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Тогда

$$K_v = \frac{0,089}{27,92} \cdot 11200 = 35,7 \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч}$$

Химическая коррозия

Химическая коррозия протекает на поверхности конструкций и, деталей, работающих при высоких температурах на воздухе или в другой газовой среде – в нагревательных печах, двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и т.п., а также в трубопроводах для перекачки нефти и нефтепродуктов и емкостях для их хранения.

По механизму действия химическая коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металла и какого-либо окислителя. Принципиальная возможность протекания таких реакций с точки зрения, термодинамики оценивается величиной энергии Гиббса - ΔG_r° . Как указывалось выше, для большинства металлов энергия Гиббса реакции окисления кислородом уже при обычной температуре меньше нуля и в соответствии с уравнением $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ константа равновесия $K > 1$. Следовательно, даже при обычной температуре протекание окисления этих металлов принципиально возможно. При повышении температуры величина энергии Гиббса больше уменьшается, возможность протекания химической коррозии существенно увеличивается.

Рассмотрим механизм химической коррозии на примере газовой коррозии (рис. 1). Взаимодействие металла с кислородом происходит по схеме: $x\text{Me}_{(T)} + y/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_x\text{O}_{y(T)}$. При окислении поверхностного слоя металла образуется трехмерный слой оксида, который препятствует доступу кислорода к поверхности металла. Скорость дальнейшего окисления металла будет зависеть не столько от скорости реакции окисления металла кислородом, сколько от скорости диффузии кислорода через пленку оксида. Поэтому, защитное действие пленки будет тем сильнее, чем выше ее сплошность и ниже диффузионная способность.

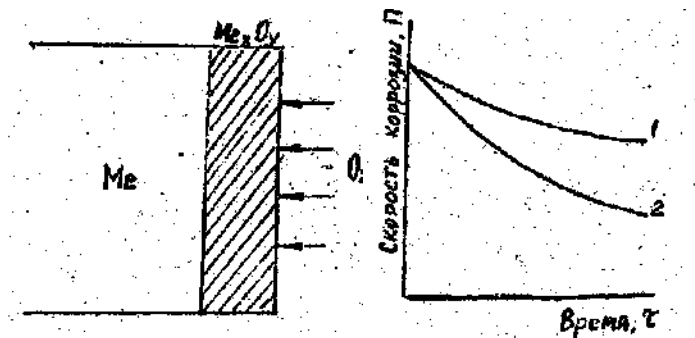


Рисунок 1- Схема образования слоя оксида на поверхности металла

Рисунок 2 - Зависимость скорости коррозии от типа пограничной пленки оксида

Если образующаяся оксидная пленка трещиноватая, рыхлая, слабо связана с поверхностью, то скорость коррозии с течением времени практически не замедляется (рис. 2 кривая 1), что характерно для железа, магния и ряде других металлов. Если образующаяся оксидная пленка сплошная, плотная, прочно связана с поверхностью, то скорость коррозии с течением времени резко уменьшается и коррозия может практически прекратиться (рис. 8, кривая 2), что характерно для алюминия, ниобия и ряда других металлов.

Устойчивость металлов против химической коррозии можно в первом приближении оценить по величине фактора Пиллинга-Бедвордса - α , характеризующего сплошность пленки.

$$\alpha = \frac{v_{\text{окс}}}{v_{\text{ме}}}$$

где $v_{\text{окс}}$ – молярный объем оксида металла, $\text{см}^3/\text{моль}$;

$v_{\text{ме}}$ – молярный объем металла, $\text{см}^3/\text{моль}$.

$$v_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{\rho_{\text{окс}}}$$

$$v_{\text{ме}} = \frac{M_{\text{ме}}}{\rho_{\text{ме}}}$$

где $M_{\text{окс}}$ и $M_{\text{ме}}$ – молярные массы оксида металла и металла соответственно;

$\rho_{\text{окс}}$ и $\rho_{\text{ме}}$ – плотности оксида металла и металла соответственно.

Если $\alpha = 1,2 - 1,6$, на поверхности металла образуются сплошные и устойчивые оксидные слои. Поэтому алюминий ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,31$), олово ($\alpha_{\text{SnO}_2} = 1,33$), ниобий ($\alpha_{\text{Nb}_2\text{O}_6} = 1,57$) и ряд других металлов являются устойчивыми против химической коррозии.

Если $\alpha < 1,0$, то поверхностный слой оксида металла является пористым и трещиноватым. Через трещины и поры в пленках оксида кислород свободно проникает к поверхности металла и процесс окисления продолжается с высокой скоростью. Поэтому, например, магний ($\alpha_{\text{MgO}} = 0,79$) малоустойчив против химической коррозии.

Если $\alpha > 1,6$, то оксидные пленки за счет больших внутренних напряжений отслаиваются, нарушая сплошность покрытия. Поэтому металлы O; большой величиной α (например, железо $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,0$) также малоустойчивы против химической коррозии.

Скорость окисления металла определяется скоростью роста оксидных пленок, которая лимитируется Скоростью диффузии ионов кислорода O^{2-} через оксидный слой к поверхности раздела металл - оксид или диффузией ионов металла Me^{z+} через оксидный слой к внешней его поверхности.

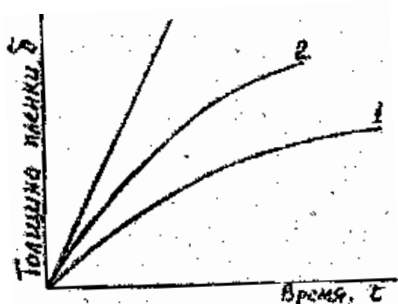


Рисунок 3

Если диффузионная способность ионов через оксидный слой мала, то рост пленки осуществляется по логарифмическому закону (рис.9, кривая I) $\delta_1 = K_1 \lg \tau$

где δ_1 - толщина оксидного слоя; τ – время.

В этом случае рост пленки быстро прекращается. Пленка хорошо защищает металл от коррозии. Такие металлы являются коррозионностойкими.

Если диффузионная способность ионов относительно невелика, то с ростом толщины слоя происходит затухание диффузии и рост пленки подчиняется параболическому закону (рис.3, кривая 2) $\delta_2 = K_2 \cdot \tau^{1/n}$.

Скорость роста пленки замедляется со временем. Такие пленки удовлетворительно защищают металл от коррозии и сами металлы обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью. Если диффузионная способность ионов через оксидный слой велика, то увеличении его толщины практически не замедляет процессы диффузии и рост пленки подчиняется линейному закону (рис.3, кривая 3).

$$\delta_3 = K_3 \cdot \tau$$

В этом случае скорость роста пленки не зависит от ее толщины, и оксидная планка не защищает металл от коррозии. Такие металлы являются коррозионно нестойкими. Скорость химической коррозии резко увеличивается с повышением температуры, так как существенно возрастает скорость диффузии ионов окислителя или ионов металла через пограничный оксидный слой. Вследствие этого с повышением температуры изменяется и закон роста пограничных пленок - от логарифмического к линейному. Поэтому металлы которые при обычных температурных являются устойчивыми против коррозии, при высоких температурах могут терять свою коррозионную стойкость.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия - наиболее распространенный вид коррозии металлов. Протекает на поверхности металлических конструкций, деталей машин, трубопроводов во влажной атмосфере, в грунтовой и морской воде, в растворах электролитов.

По механизму действия электрохимическая коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на поверхности металла в присутствии электролита. В отличие от химической коррозии при электрохимической коррозии на поверхности металла протекают электрохимические процессы, в которых процессы окисления и восстановления пространственно разделены. Причиной возникновения электрохимической коррозии является электрохимическая неоднородность поверхности металлов, которая является следствием химической и фазовой неоднородности поверхности, структурной неоднородности защитных плёнок, неравномерности распределения деформаций в металле и др. В результате этого на поверхности металла образуется большое количество активных (анодных) и пассивных (катодных) участков. В растворе электролита между этими участками возникают короткозамкнутые гальванические элементы. Таким образом, процессы электрохимической коррозии можно рассматривать как результат работы на поверхности металла огромного количества короткозамкнутых микрогальванопар.

Термодинамическая возможность, протекания электрохимической коррозии

Самопроизвольное протекание химической реакции возможно только в том случае, если изменение энергии Гиббса отрицательно $\Delta G_{г,298}^0 < 0$. Изменение энергии Гиббса при работе гальванического элемента может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta G_{г,298}^0 = -z \cdot F \cdot E$$

где z - заряд иона металла;

E - ЭДС образовавшегося гальванического элемента;

F - число Фарадея, $F = 96500$ кл/моль.

Как следует из уравнения (14), изменение энергии Гиббса отрицательно только в том случае, если ЭДС гальванического элемента положительно, $E > 0$.

ЭДС гальванического элемента рассчитывается как

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} \quad (12)$$

В образовавшемся при коррозии короткозамкнутом гальваническом элементе электродный потенциал катода - $\varphi_{\text{кат}}$ равен равновесному окислительно-восстановительному потенциалу окислителя $\varphi_{\text{окисл}}$, электродный потенциал анода - $\varphi_{\text{ан}}$

равен равновесному электродному потенциалу металла - $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$

$$\text{То } E = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} \quad (13)$$

Положительное значение ЭДС в соответствии с уравнением (14) может иметь место только при условии, что

$$\varphi_{\text{окисл}} > \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$$

Следовательно, работа возникающих короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла, т.е. самопроизвольное протекание коррозионных процессов, возможна только в том случае, если равновесный окислительно-восстановительный потенциал окислителя больше, чем равновесный электродный потенциал металла. Чем больше разность электродных потенциалов окислителя и металла, тем сильнее протекает коррозия.

Процессы, протекающие при электрохимической коррозии

А н о д н ы е п р о ц е с с ы. На анодных участках поверхности при коррозии происходит процесс окисления металла и переход продуктов окисления в раствор или образование поверхностных соединений на металле .



Электродный потенциал анодных участков можно принять равным электродному потенциалу металла

$$\varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$$

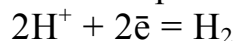
К а т о д н ы е п р о ц е с с ы. За счет перетекания свободных электронов с анодных участков к катодным происходит их поляризация. При восстановлении на катодных участках различных окислителей из раствора происходит деполяризация этих участков. Деполяризация катодных участков может осуществляться по различным схемам:



В реальных условиях на катодных участках протекают те процессы, окислительно-восстановительный потенциал которых более положителен. Наиболее часто наблюдается восстановление ионов водорода - коррозия с водородной деполяризацией (уравнение в) и восстановление кислорода - коррозия с кислородной деполяризацией (уравнение г,д).

8.2.1. Коррозия металлов с водородной деполяризацией

Процессы "коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции



называются к о р р о з и е й м е т а л л о в с в о д о р о д н о й д е п о л я р и з а ц и е й.

Согласно уравнению (17) самопроизвольное протекание коррозии с водородной деполяризацией возможно только при условии

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Величина электродного потенциала водорода зависит от кислотности и парциального давления водорода и может быть рассчитана по уравнению

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

где C_{H^+} - молярная концентрация ионов водорода в растворе, моль/л;

P_{H_2} - парциальное давление водорода в атмосфере, $P_{\text{H}_2} = 5,1 \cdot 10^{-2}$ Па ($5 \cdot 10^{-7}$ атм.)

В щелочной среде $\text{pH} = 14$ ($C_{\text{H}^+} = 10^{-14}$ моль/л) $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,6$ В.

В нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ ($C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л) $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,228$ В.

В кислой среде при $\text{pH} = 0$ ($C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л) $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = +0,186$ В.

Следовательно, с увеличением концентрации ионов водорода коррозионная активность среды возрастает. Коррозия металлов с водородной деполяризации происходит в растворах кислот, а для активных металлов с низким значением электродного потенциала и в воде.

Рассмотрим схему электрохимической коррозии с водородной деполяризацией..

П р и м е р. Составить схему коррозии технического железа в серной кислоте в отсутствие кислорода (рис.10).

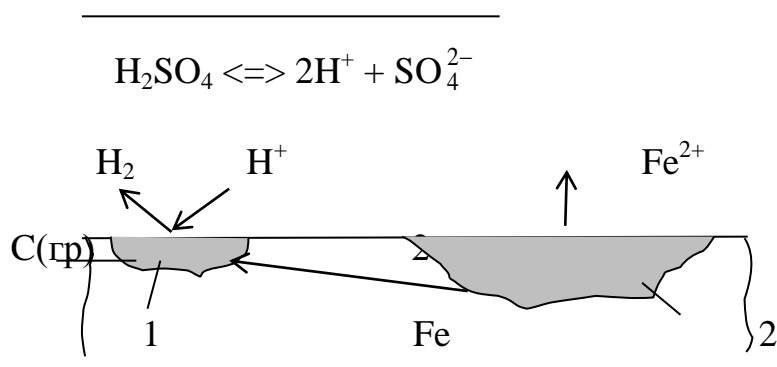


Рис.10. Схема электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.

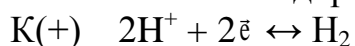
Р е ш е н и е. На поверхности технического железа имеются участки, на которых находятся включения углерода. Вкрапления углерода менее активны, чем участки железа, и поэтому, являются катодными участками (1). Участки железа являются анодными участками (2). Следовательно, в растворе серной кислоты на поверхности железа образуются короткозамкнутые гальванические элементы, схему которой можно записать в виде:



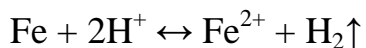
При работе такого элемента на анодных участках происходит окисление железа:



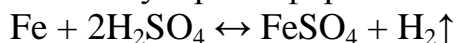
Ионы железа будут переходить в раствор. Железо начнет разрушаться. Электроны будут перетекать от анодных участков к катодным, поляризуя их отрицательно. На катодных участках, будет происходить восстановление окислителя – ионов водорода – деполяризация катодных участков.



Суммарное уравнение реакции электрохимической коррозии будет иметь вид:



В молекулярной форме



Уравнение электрохимической коррозии аналогично уравнению растворения железа в серной кислоте. Однако принципиальное различие будет заключаться в том, что при электрохимической коррозии процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

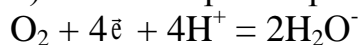
13.2.2. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией.

Процессы коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролизе кислородом, называется коррозией металлов с кислородной деполяризацией. Катодная деполяризация происходит по следующим схемам:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



Самопроизвольное протекание коррозии металла с кислородной деполяризацией согласно уравнению возможно, если:

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} < \varphi_{4\text{OH}^-/\text{O}_2}$$

Величина равновесного электронного потенциала кислорода зависит от кислотности среды и парциального давления кислорода и может быть рассчитана по уравнению

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4},$$

где $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$ - стандартный электродный потенциал кислорода,

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = +0,401 \text{ В}$$

P_{O_2} - парциальное давление кислорода в атмосфере, $P_{\text{O}_2} = 21278 \text{ Па}$ (0,21 атм.)

$C_{\text{OH}^-}^4$ - молярная концентрация ионов гидроксида в растворе, моль/л.

В соответствии с уравнением (22) в щелочной среде при

$\text{pH} = 14$ ($C_{\text{OH}^-} = 1 \text{ моль/л}$) $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = +0,391 \text{ В}$, в нейтральной среде при

$\text{pH} = 7$ ($C_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ моль/л}$) $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = +0,805 \text{ В}$, в кислой среде при

$\text{pH} = 0$ ($C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ моль/л}$) $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = +1,218 \text{ В}$.

Как видно из приведенных данных электродный потенциал восстановления кислорода $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$ при всех значениях pH является положительным и сильно возрастает с увеличением кислотности среды. Следовательно, кислород является сильным окислителем во всех средах, и его окисляющая способность существенно усиливается в кислой среде. Так, как у большинства металлов электродные потенциалы $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$ много меньше, чем потенциал восстановления кислорода, то в растворах электролитах в присутствии кислорода большинство металлов неустойчиво и может подвергаться коррозии. Коррозия с кислородной

деполяризацией – самый распространенный коррозионный процесс. По этому механизму протекает атмосферная коррозия, коррозия в среде электролитов, почвенная коррозия и другие виды коррозии.

Рассмотрим схему электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией.

Пример 1. Составить схему коррозии железа, частично покрытого оловом, погруженного в воду ($\text{pH} = 7$), находящуюся в контакте с воздухом (рис.4).

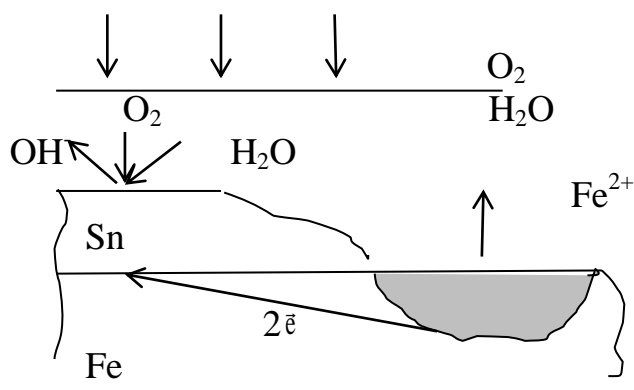
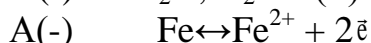


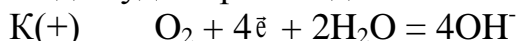
Рисунок 4 - Схема электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральной среде.

Решение. При контакте железа с оловом образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором железо, как более активный металл ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), будет являться анодом, а олово, как менее активный металл ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$), будет являться катодом. Электролитом является вода. Схему коррозионного гальванического элемента можно записать в виде

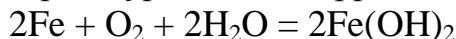
(-) Fe/H₂O, O₂/Sn (+). Тогда на аноде будет происходить



На катоде будет происходить восстановления кислорода по схеме:



Суммарное уравнение коррозионного процесса будет иметь вид:



Следовательно, коррозии будет подвергаться более активный металл (железо), а на поверхности менее активного металла (олово), будет происходить восстановление кислорода.

Пример 2. Составить схему коррозии железа, частично покрытого цинком, погруженного в раствор серной кислоты, находящейся в контакте с воздухом (рис.12).

Решение. При контакте железа с цинком образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором цинк, как более активный металл ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), будет являться анодом, а железо, как менее активный металл ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), будет являться катодом. Электролитом будет являться раствор серной кислоты с растворенным в ней кислородом.

(-) Zn/H₂SO₄, O₂/Fe (+)

Тогда на электродах будут протекать следующие процессы:

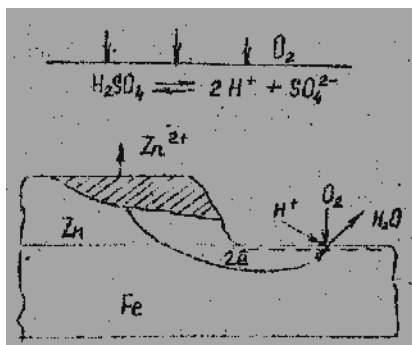
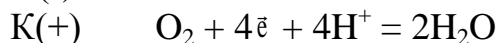
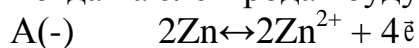


Рисунок 5 - Схема электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией в кислой среде

Суммарное уравнение коррозионного процесса будет иметь вид:



Следовательно, цинк, как более активный металл, подвергается коррозии. Железо не корродирует и на его поверхности происходит только восстановление кислорода.

Защита металлов от коррозии.

Методы защиты металлов от коррозии можно разделить на несколько групп:

- 1) легирование металлов;
- 2) изоляция металлов от окружающей среды;
- 3) снижение агрессивного действия коррозионной среды;
- 4) электрохимическая защита;
- 5) рациональное конструирование.

1. **Легирование металлов** - введение в защищаемый металл в процессе его получения легирующих элементов - хрома, никеля, вольфрама и других, приводящее к получению сплавов с высокой коррозионной стойкостью. Антикоррозионное действие легирующих добавок обусловлено тем, что они способны образовывать на поверхности металла под действием окислителей плотные и прочные оксидные пленки, которые устойчивы против действия агрессивной среды. Так, например, хром и никель в нержавеющей стали, диффундируя к поверхности, образуют оксидный слой, содержащий шпинели $NiCr_2O_4$ и $FeCr_2O_4$, которые устойчивы против коррозии. Высокую жаростойкость, устойчивость против окисления при высоких температурах, имеют сплавы на основе железа, содержащие хром, алюминий, кремний. Например, сплав, содержащий 30% Cr, 50% Al, 0,5% Si устойчив на воздухе до 1300°.

Изоляция металлов от окружающей среды - создание на поверхности защищаемого металла органических, неорганических или металлических заданных слоев.

К органическим защитным покрытиям относятся консистентные смазки из углеводородных масел, лаки, масляные краски, полимерные материалы. Такие покрытия изолируют металл от электролита или воздуха и обладают защитным действием только при относительно низкой температуре.

К неорганическим защитным покрытиям относятся оксидные, фосфатные и другие покрытия. Создание устойчивых оксидных пленок на поверхности металла производится оксидированием. Химическое оксидирование производится путем обработки стали в горячем концентрированном растворе щелочи с добавкой нитритов и нитратов натрия. Получается покрытие синего или черного цвета, состоящее в основном из Fe_3O_4 . Этот процесс называют "воронением". При электрохимическом оксидировании защищаемую деталь помещают в электролизную ванну с окисляющим электролитом, содержащим ионы SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т.д., и подключают деталь к положительному полюсу источника тока (анод). За счет выделения атомарного кислорода на аноде происходит окисление поверхности и образование защитной пленки. Этот метод широко применяют для оксидирования алюминия - анодирования.

Оксидные покрытия достаточно устойчивы в сухом воздухе, но во влажной атмосфере и в воде обладают слабыми защитными свойствами.

Фосфатные покрытия на стали (фосфотирование) получают путем обработки ее растворами ортофосфорной кислоты и гидрофосфатов цинка или марганца ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{ZnHPO}_4$). При этом получается пористый нерастворимый в воде фосфат, железа, прочно связанный с поверхностью металла. Сами фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии и используются в качестве подложки под окраску.

Металлические защитные покрытия могут быть из чистых металлов (цинк, олово, кадмий, никель, медь и др.) или из сплавов (бронза, латунь и др.). По характеру поведения при коррозии металлические покрытия можно разделить на анодные и катодные.

К катодным покрытиям относятся покрытия, металл которых имеет более положительное значение стандартного электродного потенциала, чем потенциал защищаемого металла. Например, покрытия железа ($\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$), оловом ($\phi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,15\text{В}$), медью ($\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$) относятся к катодным покрытиям. При повреждении катодного покрытия возникает коррозионный элемент, в котором основной металл является анодом и окисляется, а материал покрытия - катодом. Следовательно, катодное покрытие, может защищать основной металл только при отсутствии повреждения покрытия (рис. 6).

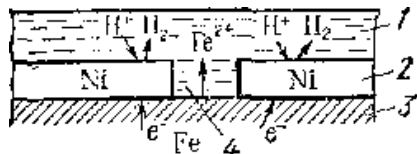


Рисунок 6 - Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении катодного покрытия: 1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной материал; 4 — пора

К а н о д н ы м покрытиям относятся покрытия, которые имеют более отрицательный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. Например, покрытие железа ($\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$) цинком ($\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$). При повреждении покрытия основной металл будет являться катодом коррозионного элемента и корродировать не будет. Следовательно, анодное покрытие может защищать металл даже при повреждении покрытия (рис. 7).

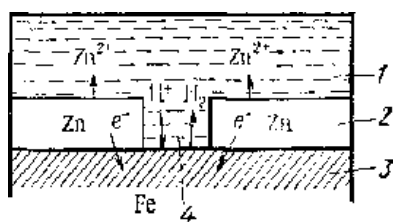


Рисунок 7 - Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении анодного покрытия: 1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — пора

Для нанесения металлических покрытий применяют методы металлизации, погружения, термодиффузии, плакирования, электрохимические методы.

М е т а л л и з а ц и я - нанесение металлических покрытий распылением жидкого металла. Этот метод не только защищает, но упрочняет поверхность. Служит также для восстановления изношенного слоя металла.

М е т о д п о г р у ж е н и я в расплавленный металл применим для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на более тугоплавкие (цинкование, лужение).

Т е р м о д и ф ф у з и о н н ы й способ нанесения покрытий заключается в том, что обрабатываемое изделие помещают в смесь, содержащую металл покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Иногда покрытия наносят из газовой фазы. Этот способ используется для получения жаростойких покрытий, содержащих алюминий (алитирование), кремний (силицирование), хром (хромирование) и т.д.

П л а к и р о в а н и е - нанесение на защищаемый металл слоя защитного металла путем совместной прокатки обоих металлов. Метод применим в основном для листового металла.

Э л е к т р о х и м и ч е с к и е методы нанесения покрытия основаны на электролизе. Изделие, на которое наносится покрытие, является катодом. Сплошность и плотность защитной пленки определяется составом электролита и режимом электролиза. Применяется при хромировании, никелировании, цинковании и других процессах.

Обработка агрессивной коррозионной среды заключается в уменьшении концентрации компонентов, усиливающих коррозию. Так в кислых средах снижают концентрацию ионов водорода H^+ добавлением соды или извести. В нейтральных или щелочных растворах, где окислителем является кислород, его удаляют путем кипячения, вакуумирования растворов, восстановления сульфитом натрия ($NaSO_3$) или другими восстановителями. В настоящее время широко применяют ингибиторы коррозии - вещества, при добавлении которых в среду существенно уменьшается скорость коррозии. Механизм действия ингибиторов заключается в адсорбции, ингибитора на корродирующей поверхности и замедлении за счет этого катодных или анодных процессов коррозии. К анодным "ингибиторам" относятся окислители - нитриты и дихроматы натрия, а также пленкообразователи - фосфаты и карбонаты натрия. Такие ингибиторы пассивируют анодные участки. К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу или кислород, например, уротропин, формальдегид и т.д. При кислотном травлении стали широко используют ингибитор ПБ-5 - продукт взаимодействия анилина $C_6H_5NH_2$ с уротропином $(CH_2)_6N_4$. При длительном хранении деталей используют летучие парофазные ингибиторы, которыми пропитываются упаковочные материалы. Такие ингибиторы адсорбируются из паровоздушной фазы на поверхности металла и защищают его от коррозии; К паровоздушным ингибиторам относится ингибитор НДА - нитрит дициклогексиламина.

Электрохимическая защита заключается в создании на поверхности защищаемого металла отрицательного потенциала.

Протекторная анодная защита осуществляется путем присоединения к защищаемой конструкции, находящейся в среде электролита (например, в почвенной воде), более активного металла - протектора. Являясь анодом образующегося коррозионного гальванического элемента, протектор будет разрушаться, в то время как защищаемая конструкция, являясь катодом, корродировать не будет.

Электрозащита (катодная защита) заключается в том, что защищаемая конструкция подсоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. К Положительному полюсу внешнего источника подсоединяется кусок металлического железа, который являясь анодом, разрушается и предохраняет защищаемую конструкцию от коррозии.

Рациональное конструирование заключается в подборе соответствующих материалов, исключающих возможность возникновения гальванопар на контактирующих поверхностях металлов. Если по технической необходимости используются металлы различной активности и, следовательно, возникновения контактных, гальванопар избежать невозможно, то предусматриваются меры, препятствующие попаданию влаги и пыли в зоны контакта. Так, в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве резистивных пленок используют нихром, в качестве проводников - алюминий. На контакте этих металлов образуются гальванопары $Cr - Al$, $Ni - Al$ и попадание влаги или кислорода внутрь прибора приводит к быстрому коррозионному разрушению в месте контакта металлов.

2.8. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

Последовательность электродных процессов

Поляризация электродов. Перенапряжение. Потенциал разложения.

Законы Фарадея. Выход по току.

Применение электрохимических процессов в промышленности.

В машиностроении, приборостроении, металлургии, в химической промышленности и др. отраслях техники широко применяют процессы электролиза. В основу всех используемых процессов положены катодные и анодные реакции. Катодные реакции, протекающие с выделением водорода, используют для обезжиривания поверхностей металлических изделий и снятия жидкостных пленок. Катодные реакции с выделением металлов применяют в гальванопластике, гальваностегии, при формовании изделий, восстановлении размеров деталей.

Анодные реакции используют при электрохимическом полировании, травлении, сверлении, фрезеровании, шлифовании и заточке инструмента, а так же при оксидировании поверхностей металлических изделий для декоративных целей (оксидирование стали, алюминия, титана, медных сплавов).

Последовательность электродных процессов.

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. Ячейка для электролиза, называемая электролизером, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока (рис.1).

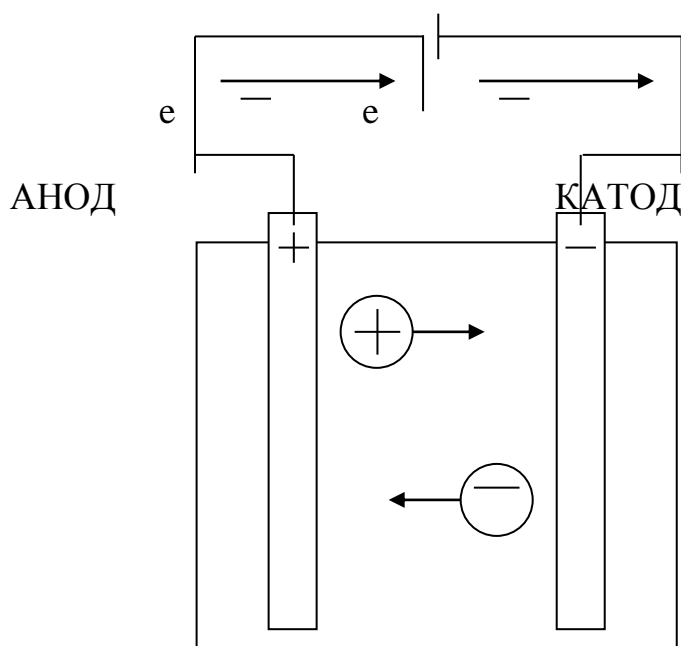


Рисунок 1 - Схема установки для электролиза

Электролизу могут подвергаться как растворы, так и расплавы электролитов. Различают электролиз с инертными электродами, т.е. электродами не принимающими участия в процессе и растворимыми (обычно анодом) электродами. Первые изготавливаются из угля, графита, платины; вторые – из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и др. металлов. Растворимые аноды в процессе электролиза переходят в раствор в виде ионов, т.е. разрушаются. Для того чтобы определить, какой процесс преимущественно протекает на катоде или аноде, необходимо знать окислительно-восстановительные потенциалы в заданных условиях всех возможных процессов восстановления и окисления. На катоде преимущественно протекает процесс восстановления, для которого в условиях электролиза окислительно-восстановительный потенциал наибольший. На аноде протекает процесс окисления, для которого окислительно-восстановительный потенциал наименьший. При электролизе водных растворов необходимо учитывать возможность восстановления и окисления молекул воды, а при электролизе с растворимым анодом возможность окисления (растворения) материала анода. Электролиз – гетерогенный процесс, в котором все электрохимические реакции протекают на границе раздела фаз электрод-электролит. Электролиз зависит от следующих факторов: от материала электродов и характера их поверхности; плотности тока и температуры; агрегатного состояния веществ, выделяющихся на электродах; состава электролита.

Окислительно-восстановительное действие электрического тока может быть во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей. Меняя напряжение на электродах, можно создать почти любой силы окислители и восстановители, которыми являются электроды электролизера. Известно, что ни один самый сильный химический окислитель не может отнять у фторид-иона его электрон. Но это осуществимо при электролизе расплава соли NaF или CaF₂.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. При плавлении происходит термическая диссоциация соли: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:



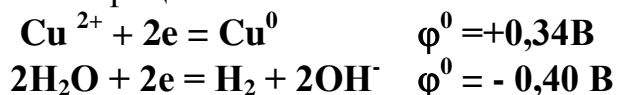
Алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na₃AlF₆ с добавкой CaF₂ (параметры процесса: T=950-980°C; U=5-8A; J=80000A. Алюминий в расплаве криолита диссоциирует на ионы: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ При прохождении тока на катоде выделяется алюминий, а на аноде – атомарный кислород



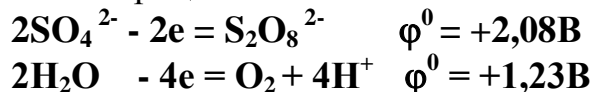
Выделяющийся кислород окисляет угольный анод: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Более сложные процессы протекают при электролизе водных растворов электролитов.

Рассмотрим электролиз раствора CuSO_4 с инертными электродами.
На катоде возможны процессы:



На аноде возможны процессы:



Сопоставляя значения φ^0 для приведенных процессов можно сделать вывод о том, что на катоде протекает процесс восстановления меди, а на аноде – окисление молекул воды с выделением кислорода. Рассматривая процессы электролиза в первом приближении можно пользоваться следующим правилом для установления катодной и анодной электродных реакций.

Таблица 1

Катодные процессы

Электродный потенциал процесса восстановления	$\varphi^0 \text{ Me/Me}^{n+} > 0$	$\varphi^0 \text{ Me/Me}^{n+} = 0 \dots -1,4\text{В}$	$\varphi^0 \text{ Me/Me}^{n+} < -1,4\text{В}$
Группы металлов	Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Bi, Sb	Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe, Cr, Zn, Mn	Ti, Al, Mg, Na, Ca, Sr, Ba, K, Rb, Li
Катодный процесс	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Описание процесса	Восстанавливаются только ионы металла Me^{n+}	Одновременно восстанавливаются только ионы металла Me^{n+} и молекулы воды	Восстанавливаются только молекулы воды, ионы металла не восстанавливаются

Следовательно, чем левее стоит металл в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), тем труднее выделить этот металл электролизом водного раствора. Если к раствору, содержащему несколько катионов приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начнется тогда, когда достигается потенциал осаждения катиона с самым высоким электродным потенциалом. Так, при электролизе раствора, содержащего ионы цинка ($\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$) и меди ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк.

Таблица 2

Анодные процессы

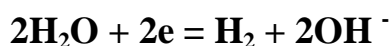
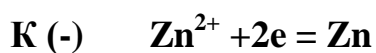
Вид анода	Инертный анод (C, Pt и др.)		Растворимый (металлический) анод
Электродный потенциал процесса окисления	$\varphi^0_{A/A^{n-}} \leq +1,5B$	$\varphi^0_{A/A^{n-}} > +1,5B$	$\varphi^0_{Me^{n+}/Me} > -1,4B$
Вид анионов	Анионы бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.	Анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.	—
Анодный процесс	$A^{n-} - ne = A$	$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$ ($pH \leq 7$) $4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$ ($pH > 7$)	$Me - ne = Me^{n+}$
Описание процесса	Окисляются только анионы бескислородных кислот	Окисляются только молекулы воды ($pH \leq 7$) или OH^- -ионы ($pH > 7$). Анионы кислородсодержащих кислот не окисляются.	Окисляется только металл анода.

Если в растворе содержатся несколько анионов, то в первую очередь разряжается анион, характеризующийся самым низким значением потенциала (или самым высоким отрицательным значением электродного потенциала реакции, проходящей на аноде).

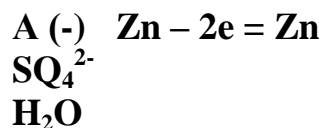
Рассмотрим электролиз водного раствора $ZnSO_4$ с растворимым цинковым анодом.



На катоде выделяется цинк и водород



На аноде растворяется цинк.



Поляризация электродов. Перенапряжение. Потенциал разложения.

Реальные электрохимические процессы при электролизе существенно отличаются от равновесных, так как проходящий через систему электрический ток вызывает изменения в двойном электрическом слое. Эти изменения являются следствием отставания электродных процессов, т.е. процессов переноса зарядов через границу раздела электрод-электролит и перетока электронов по металлическому проводнику от анода к катоду.

Явление перестройки двойного электрического слоя называется поляризацией. Количественно поляризация для анодных и катодных процессов определяется как разность потенциала электрода под током и равновесного потенциала этого электрода:

$$\Delta\Phi (A) = \Phi_{i(A)} - \Phi_{p(A)}, \quad \Delta\Phi (K) = \Phi_{i(K)} - \Phi_{p(K)}.$$

Для анодных процессов поляризация положительна, а для катодных – отрицательна. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным. Поляризация зависит от многих факторов и прежде всего от плотности тока. Плотностью тока называется отношение силы тока к площади поверхности электрода :

$$i = I/S,$$

где I – сила тока, А; S – площадь поверхности электрода, см^2 .

Если причиной поляризации является замедленность непосредственного переноса заряда через границу раздела фаз, то она называется электрохимической. В этом случае зависимость поляризации от небольших плотностей тока описывается уравнением :

$$\pm\Delta\Phi = Ki,$$

где K – постоянная, зависящая от природы и состояния поверхности электродов, температуры и др. факторов, i – плотность тока.

При больших плотностях тока зависимость поляризации от плотности тока описывается уравнением Таффеля:

$$\pm\Delta\Phi = a + b \lg i,$$

где a – постоянная, зависящая от природы и состояния поверхности электрода, температуры, b – постоянная, связанная с механизмом возникновения поляризации.

Постоянная b для всех металлов близка к 0,12. В кислых растворах при $i = 1 \text{ а/см}^2$ a имеет следующие значения:

Значения постоянных **a** и **b**

платина	0,1	олово	1,2
железо	0,7	цинк	1,24
медь	0,87	свинец	1,56

Графически поляризационная кривая для больших плотностей тока имеет вид :

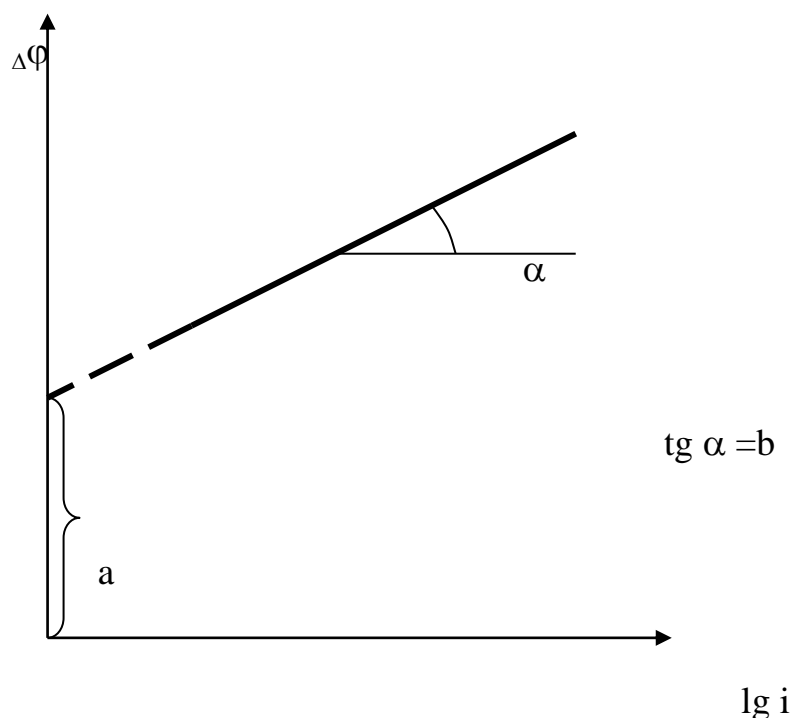


Рисунок 2 - Поляризационная кривая

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. В полулогарифмических координатах из поляризационной кривой можно найти постоянные **a** и **b**.

Если причиной поляризации является замедление подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода, то поляризация называется концентрационной. Зависимость поляризации от плотности тока в этом случае определяется по формуле:

$$\pm \Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \ln (1 - i/i_{\text{пр}}) ,$$

где $i_{\text{пр}}$ — предельная плотность диффузионного тока.

Концентрационная поляризация — возникает за счет неодинакового изменения концентраций веществ в тонком слое раствора, прилежащего к поверхности электродов. Например, при электролизе раствора AgNO_3 с серебряными электродами концентрация электролита в катодном пространстве уменьшается, а в

анодном увеличивается, что приводит к возникновению концентрационного элемента, напряжение которого направлена против рабочей разности потенциалов. Кроме того, благодаря адсорбции или осаждению на электродах продуктов электролиза химическая природа поверхности электродов в той или иной степени изменяется. В электролизере возникает гальваническая цепь, так называемое поляризационное напряжение, направленное противоположно рабочему току, вследствие чего сила последнего уменьшается, а следовательно, затрудняется и работа электролизера. Иногда продукты электролиза образуют на поверхности электрода пленку труднорастворимого вещества (пленочная поляризация).

В связи с поляризацией необходимо дополнительное повышение напряжения на клеммах электролизера, чтобы он работал бесперебойно. Вот почему на практике всегда принимают меры для деполяризации, т. е. уменьшения или почти полного устранения поляризации.

Для устранения химической поляризации в качестве деполяризаторов используют соединения, взаимодействующие с веществами, адсорбируемыми электродами и, следовательно, вызывающими поляризацию. В случае концентрационной поляризации используют по возможности невысокую плотность тока, что обуславливает не слишком интенсивное протекание процесса электролиза, а это уменьшает опасность возникновения концентрационной поляризации. Концентрационную поляризацию можно также снизить энергичным перемешиванием электролита.

При электролизе поляризация приводит к тому, что чем больше сила тока, проходящего через электролизер, тем выше реальная разность потенциалов, необходимая для ведения электролиза и тем ниже коэффициент полезного действия электролиза.

Для того чтобы протекал процесс электролиза, разность потенциалов, приложенная к электродам, должна быть не меньше некоторой определенной величины, характерной для этого процесса.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется потенциалом разложения или напряжением разложения. Эта величина обычно выражается в вольтах и равна напряжению элемента, построенного на продуктах электролиза.

Потенциалы разложения находят опытным путем. Потенциалы разложения простых веществ (HI, HBr, HCl) почти совпадают с их стандартными потенциалами. Менее отчетливо это совпадение наблюдается в более сложных случаях.

Как указано выше, процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе, являются окислительно-восстановительными. Но процессы электролиза в принципе обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов. Следовательно, для проведения электролиза теоретически напряжение должно быть равно напряжению гальванического элемента, но иметь противоположное направление. Так, например, напряжение гальванического элемента $(-)\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} // 2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(+)$, возникающего при электролизе соли NiCl_2 , равно:

$$E^0 = \varphi^0_{2Cl^-/Cl_2} - \varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = 1,36 + 0,25 = 1,61В$$

Данной величине теоретически равен и потенциал разложения соли. Однако фактически величина потенциала разложения соли $NiCl_2$ равна несколько большей величине, а именно 1,85 В. **Разность между опытным (экспериментальным) и теоретическим значением потенциала разложения и есть перенапряжение (η).** Иначе, перенапряжением называют разность между потенциалом разложения, действительно необходимым для протекания электролиза в данной электрохимической системе, и напряжением гальванического элемента, отвечающего этой системе. В приведенном нами примере оно равняется:

$$\eta = 1,85 - 1,61 = 0,24В.$$

Катодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом происходит смещение потенциала катода далее в отрицательную сторону), а анодное – к аноду (при этом потенциал анода также смещается далее в положительную сторону). Перенапряжение для катодных реакций, сопровождающихся выделением металлов, обычно близко к нулю. Исключениями являются железо ($\eta = 0,24В$) и никель ($\eta = 0,23В$). При выделении на катоде водорода перенапряжение может достичь значительных величин. Например, при электролизе кислых растворов солей цинка на цинковом катоде должен был бы выделяться водород, но величина катодного перенапряжения на цинке порядка 0,7В, что близко к стандартному электродному потенциалу цинка (-0,76В), для которого перенапряжение практически равно нулю. Это приводит к совместному выделению на катоде водорода и цинка

Особое практическое значение имеет перенапряжение водорода и кислорода.

Таблица 4

Перенапряжение водорода и кислорода на некоторых электродах

Электрод	Перенапряжение водорода, в	Электрод	Перенапряжение кислорода, в
Палладий	0	Никель	+0,12
Золото	-0,02	Кобальт	+0,13
Платина	-0,08	Платина	+0,44
Серебро	-0,10	Железо	+0,24
Никель	-0,14	Медь	+0,30
Графит	-0,14	Свинец	+0,40
Железо	-0,17	Серебро	+0,42
Медь	-0,19	Палладий	+0,42
Кадмий	-0,39	Платина (чернь)	+0,24
Свинец	-0,40	Золото	+0,52

Цинк	-0,48		
Ртуть	-0,57		

Перенапряжение зависит от нескольких факторов, лимитирующих скорость электродных реакций. Быстрые электродные реакции при данной плотности тока идут при потенциалах, близких к термодинамическим, а следовательно, при малом перенапряжении. Для медленных реакций характерно высокое перенапряжение. Скорости электродных реакций, а значит, и перенапряжение зависят от концентрации реагентов, температуры, растворителя, материала электрода, способа и скорости переноса массы, плотности тока. Наибольшее влияние на процесс электролиза оказывает концентрационное перенапряжение.

Концентрационное перенапряжение обуславливается тем, что при прохождении тока изменяется концентрация реагирующего иона на поверхности электрода, поскольку в этой области расходуются электроактивные вещества и образуются продукты реакции. Рассмотрим восстановление Cu^{2+} на медном электроде. Вначале концентрация Cu^{2+} в растворе равна 1М. В отсутствие тока в цепи потенциал медного электрода близок к стандартному потенциалу пары Cu/Cu^{2+} , т.е. $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$. По мере прохождения катодного тока концентрация ионов Cu^{2+} на поверхности электрода уменьшается, а катодный потенциал в соответствии с уравнением Нернста становится все более отрицательным. Свежие порции реагента поступают из раствора к электроду разными способами: в результате диффузии, конвекции, миграции. Чем больше скорость этих процессов (например, чем интенсивнее перемешивание), тем меньше концентрационное перенапряжение. Эту составляющую суммарного перенапряжения часто удается рассчитать. Если концентрационная поляризация дает основной вклад в общее перенапряжение (это означает, что скорость остальных этапов электродной реакции велика), то реакция называется обратимой или нернстовской.

Законы Фарадея. Выход по току.

Количественные соотношения при электролизе между выделившимся веществом и прошедшим через электролит электричеством выражаются двумя законами Фарадея.

I закон Фарадея. Количества веществ, выделяющихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит. Количество вещества, выделяющегося при прохождении через электролит 1 кулона электричества, называется электрохимическим эквивалентом.

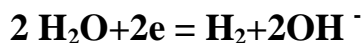
II закон Фарадея. Количества веществ, выделившихся на электродах при прохождении одинакового количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Рассмотрим электролиз растворов :a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, b) AgNO_3 , если на аноде выделяется 560 мл газа (н.у.).

а) Схема электролиза

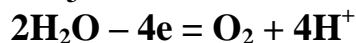


К (-)
Ca²⁺



А (+) (инертный)

NO₃⁻



На катоде выделяется H₂, на аноде выделяется O₂. По закону электролиза

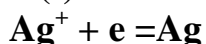
n_{эк.}(O₂) = n_{эк.}(H₂). или V_{0(O2)} / V_{Мэк.(O)} = V_{0(H2)} / V_{Мэк.(H2)}, откуда

$$V_{0(\text{H}_2)} = 560 \cdot 11200 / 5600 = 1120 \text{ см}^3.$$

б) Схема электролиза



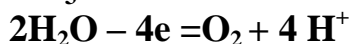
К(-)



H₂O

А(+)(инертный)

NO₃⁻



По закону электролиза

n_{эк.}(O₂) = n_{эк.}(Ag) или m_{Ag} / M_{эк.(Ag)} = V_{0(O2)} / V_{Мэк.(O)},

где M_{эк.(Ag)} = 108/1 = 108 г/моль.

$$m_{\text{Ag}} = M_{\text{эк.(Ag)}} \cdot V_{0(\text{O}_2)} / V_{\text{Мэк.(O)}} = 108 \cdot 560 / 5600 = 10,8 \text{ г.}$$

Для восстановления на катоде и окисления на аноде одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно 96487 кулонов. Эта константа называется числом Фарадея. Из законов Фарадея вытекает

$$m_{\text{в}} = M_{\text{эк.(В)}} I \tau / F,$$

где m – масса вещества, г; M_{эк.(В)} –молярная масса эквивалента выделяющегося вещества, г/моль; I – сила тока, А; τ– продолжительность электролиза, с или часы, F – постоянная Фарадея, равная ~96500 А·с/моль или 26,8 А·ч/моль.

Для газообразных веществ удобнее пользоваться объемами. В этом случае закон Фарадея имеет вид:

$$V_{\text{в}} = V_{\text{Мэк.(В)}} I \tau / F$$

где V_в – объем выделившегося вещества, л; V_{Мэк.(В)}- эквивалентный объем этого вещества, л/моль.

Однако не все электричество расходуется на основной процесс. Часть электричества затрачивается на побочные процессы, т.е. на разряд других частиц. Поэтому введено понятие выхода по току (ВТ), которое определяют как отношение фактически выделившегося вещества к теоретически возможному :

$$BT = m_{\text{пр}} / m_{\text{теор.}}$$

Выход по току обычно меньше единицы. С учетом выхода по току закон Фарадея имеет вид:

$$m_{\text{в}} = M_{\text{эк}} (B) I \tau BT/F$$

Применение электрохимических процессов в промышленности.

Электрохимия имеет много практических применений. На электрохимическом синтезе основано крупнотоннажное производство многих веществ. При электролизе рассола в хлор-щелочном процессе образуются хлор и щелочь, которые затем применяются для получения органических соединений и полимеров, а также в целлюлозно-бумажной промышленности. Продуктами электролиза являются такие соединения, как хлорат натрия, персульфат, перманганат натрия. Электрохимические процессы служат основной для синтеза некоторых органических соединений; например, гидродимеризацией акрилонитрила получают адипонитрил (полупродукт в синтезе нейлона). В химической промышленности электролизом получают фтор, перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, химически чистые водород и кислород и т. д. При этом одни вещества получают путем восстановления на катоде (альдегиды, парааминофенол и др.), другие электроокислением на аноде (хлораты, перхлораты, перманганат калия и др.) При электрохимической очистке воды (удалении из нее растворимых примесей) получается мягкая вода по своим свойствам близкая к дистиллированной. В цветной металлургии электролиз используется для извлечения металлов из руд и их очистки. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и др. В качестве электролитов лучше использовать расплавы солей, поскольку в этом случае. В отличие от водных растворов, восстановление металлов не осложняется выделением водорода. При катодном осаждении металлов на структуру и свойства образующегося слоя металла влияет ряд факторов: 1) состав и природа электролита; 2) плотность тока; 3) температура электролита; 4) природа металла, служащего электродом, и др. Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т. е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми (анодный шлак), либо переходят в электролит и удаляются. Например, рафинирование (очистка) меди основана на анодном растворении металла. В больших ваннах подвешивают ряд пластин из черновой меди, а между ними – тонкие пластинки чистой меди, заливают электролит и пропускают ток. Анод (черновая медь) растворяется, а на пластинках из чистой меди, которые служат катодом, нарастает слой очищенной меди. Электролитическая медь содержит 99,97% чистой меди.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических,

так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия (от греч. покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера.

Перед покрытием изделия необходимо его поверхность тщательно очистить (обезжирить и протравить), в противном случае металл будет осаждаться неравномерно, а кроме того, сцепление (связь) металла покрытия с поверхностью изделия будет непрочной. Применяемые в гальваностегии виды металлических покрытий можно условно разделить на следующие основные группы:

- защитные покрытия с анодным характером защиты стали в атмосферных условиях (цинк, кадмий) и с катодным характером защиты стали (свинец, олово, никель, хром и их сплавы).
- защитно-декоративные покрытия (медь с последующим оксидированием, никель, хром, золото, серебро ,кобальт и их сплавы).;
- покрытия,увеличивающие поверхностную твердость и износостойкость (хром, железо, никель, родий и их сплавы);
- покрытия, повышающие отражательную способность поверхности металла (родий, серебро,золото,хром,никель);
- покрытия,защищающие отдельные участки поверхности изделий от цементации углеродом (медь) и от азотирования (олово);
- покрытия, сообщающие поверхности антифрикционные свойства (олово, медь, серебро, свинец, индий и их сплавы.

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами.

С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д. Гальванопластика используется для нанесения сравнительно толстых металлических покрытий на другие металлы (например, образование «накладного» слоя никеля, серебра, золота и т. д.).

Кроме указанных выше, электролиз нашел применение при обработке поверхностей металлических изделий (полировка). Электрохимическим полированием производят обработку металлических покрытий, деталей с незначительно завышенными размерами для уменьшения этих размеров, для удаления заусенцев и заточки игл. Электрохимическое полирование применяется в металлографии, медицинской промышленности, приборостроении и др. Обработка металлов основана на высокоскоростном локальном анодном растворении металлов.

2.9 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Основные понятия координационной теории.

Номенклатура комплексных соединений.

Диссоциация комплексных соединений в водных растворах.

Константы устойчивости и неустойчивости комплексных соединений.

Использование процессов комплексообразования для растворения осадков.

Разрушение комплексных соединений.

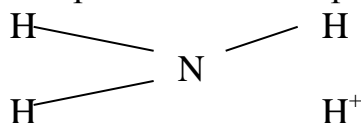
Влияние одноименных ионов на процесс диссоциации комплексных ионов.

Примеры решения задач.

Основные понятия координационной теории.

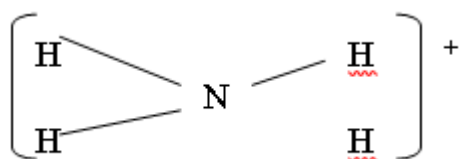
Важнейшую роль в химии комплексных соединений играет координационная теория, созданная в 1893г. швейцарским химиком Вернером. Поэтому, прежде всего, необходимо ознакомиться с основными понятиями этой теории.

В качестве конкретного примера рассмотрим образование комплексного иона аммония. Как известно, азот по отношению к водороду проявляет валентность равную 3. Соответственно атом азота способен к образованию трех химических связей и к присоединению трех атомов водорода с образованием молекулы аммиака:

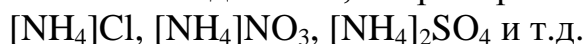


Химические связи, образовавшиеся согласно валентности данного элемента, будем называть **обычными химическими связями** и в формулах обозначать сплошными линиями.

Оказывается, что атом азота в молекуле аммиака способен к присоединению еще одного иона водорода. При этом образуется **комплексный** положительно заряженный ион аммония:



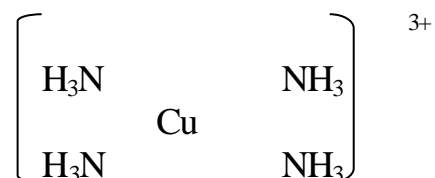
Комплексный ион аммония с противоположно заряженными ионами образует комплексные соединения, например



Как мы видим, атом азота в ионе аммония образует 4 химические связи. Четвертая из них, являющаяся причиной образования комплексного иона, называется **координационной связью**. В химических формулах координационная связь обозначается пунктирной линией.

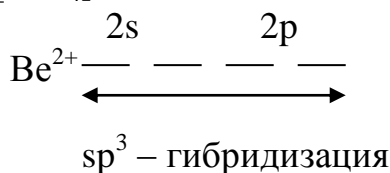
Другой пример. Ион меди Cu способен к взаимодействию с ионами, имеющими отрицательный заряд. Однако этот же ион способен и к взаимодействию с

молекулами аммиака и в результате этого взаимодействия образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Каждая молекула аммиака здесь оказывается химически связанной с ионами меди. Обычные химические связи ион меди может образовать, конечно, только с отрицательными ионами, а не с нейтральными молекулами. Следовательно, химические связи между ионами меди и молекулами аммиака являются координационными связями. Согласно этому, формулу комплексного иона можно изобразить следующим образом:

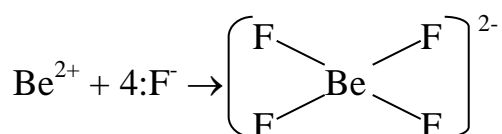


С ионами, имеющими отрицательный заряд, этот ион образует комплексные соединения, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$ и т.д.

Для объяснения образования и свойств комплексных соединений в настоящее время применяют ряд теории, в том числе теорию валентных связей. Образование комплексов теория валентных связей относит за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. Так, образование тетраэдрического иона $[\text{BeF}_4]^{2-}$ можно объяснить следующим образом. Ион Be^{2+} ,

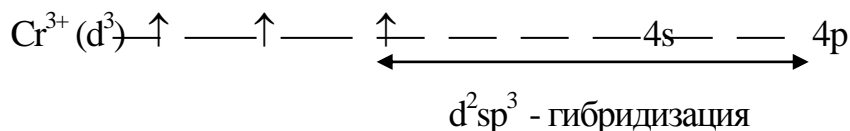


имеющий свободные $2s$ - и $2p$ - орбитали, является акцептором четырех электронных пар, предоставляемых фторид-ионами:

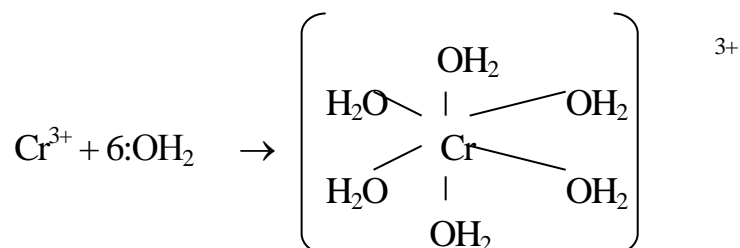


Тетраэдрическое строение комплексного иона $[\text{BeF}_4]^{2-}$ обусловлено sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей бериллия.

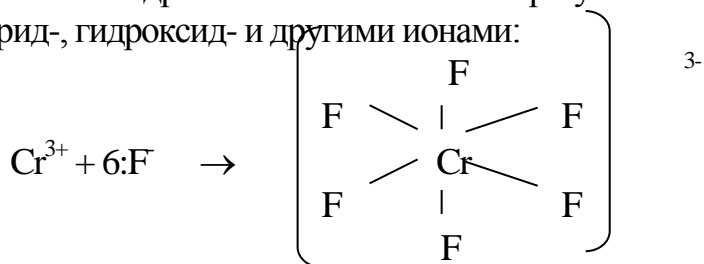
Таким же образом можно показать, что при взаимодействии иона Cr^{3+}



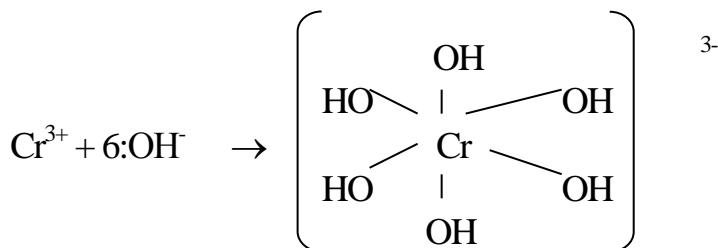
с молекулами воды образуется октаэдрический комплексный ион $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



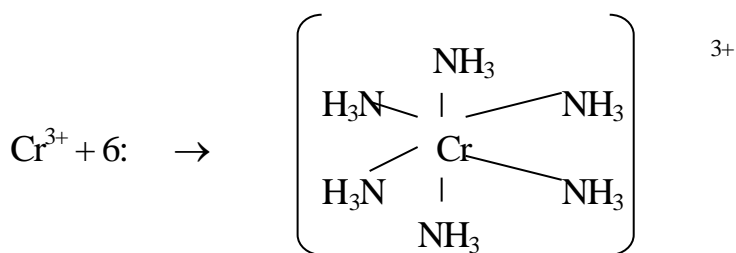
Октаэдрическое строение этого иона определяется d^2sp^3 -гибридизацией орбиталей хрома. Октаэдрические комплексы образуются также при взаимодействии иона Cr^{3+} с фторид-, гидроксид- и другими ионами:



гексафторохромат (III)-ион



гексагидроксохромат (III)-ион



гексамминхромом (III)-ион

Как видно, **координационными связями** называются те связи, образование, которых не определяется степенью окисления данного элемента.

При рассмотрении формул иона аммония и иона $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ видно, что в обоих случаях атом или ион, занимающий центральное положение. В ионе аммония центральным является атом азота, в ионе $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ - ион хрома. Такие центральные атомы или ионы имеются во всех комплексных соединениях. Они называются **комплексобразователями**, иногда **центральными атомами**.

Вокруг комплексобразователя группируются другие атомы, ионы или молекулы. Таковыми являются атомы водорода в ионе аммония или молекулы аммиака в ионе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Они называются **лигандами**.

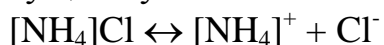
Комплексобразователем обычно является электроположительный ион. Электроотрицательные комплексобразователи встречаются сравнительно редко. Из широко известных комплексных ионов электроотрицательный комплексобразователь имеется лишь в ионе гидроксония $[OH_3]^+$, в ионе аммония $[NH_4]^+$, и в некоторых других.

Как видно из рассмотренных выше примеров, лигандами могут быть как ионы, так и молекулы. Число, показывающее, сколько лигандов (ионов или молекул)

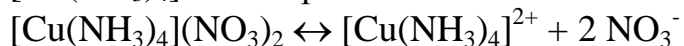
присоединено к данному комплексообразователю, называется **координационным числом**. Координационное число зависит как от природы комплексообразователя, так и от природы лигандов. Наиболее распространены комплексные соединения с координационным числом 6. Часто встречаются также комплексные соединения с координационным числом 4, к которым относятся и рассмотренные нами ионы $[\text{NH}_4]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Координационное число 2 встречается гораздо реже $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а другие значения координационного числа почти не встречаются.

Лиганды образуют вокруг центрального иона внутреннюю сферу. Например, в ионе аммония эту сферу составляют 4 атома водорода, в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - 4 молекулы аммиака. Таким образом, каждый комплексный ион имеет две составные части – комплексообразователь и внутреннюю сферу.

Кроме внутренней сферы в комплексных соединениях обычно существует и внешняя сфера, например, ион хлора в хлориде аммония $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, нитрат-ионы в комплексном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и т.д. Ионы или молекулы, находящиеся во внешней сфере, связаны в комплексном соединении гораздо слабее, чем ионы или молекулы, находящиеся во внутренней сфере. Такая различная прочность связи обуславливает характер диссоциации комплексных соединений в водных растворах. Например, в водных растворах хлорида аммония существуют ионы аммония и ионы хлора



в водных растворах комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ существуют ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и нитрат-ионы:



Как видно, при диссоциации отделяются ионы (или молекулы), находящиеся во внешней сфере, и комплексообразователь вместе с лигандами, существует в растворе как самостоятельный ион. Другими словами, комплексные соединения в водных растворах диссоциируют на комплексные ионы и на ионы, находящиеся во внешней сфере.

Вследствие такого характера диссоциации комплексных соединений, ионы, входящие в их состав, обычно подразделяют на ионогенно и неионогенно связанные.

Ионогенно связанными являются ионы, находящиеся во внешней сфере. В растворах комплексных соединений они существуют как самостоятельные ионы. Ионогенно связаны, например, ион хлора в хлориде аммония и нитрат-ионы в комплексном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

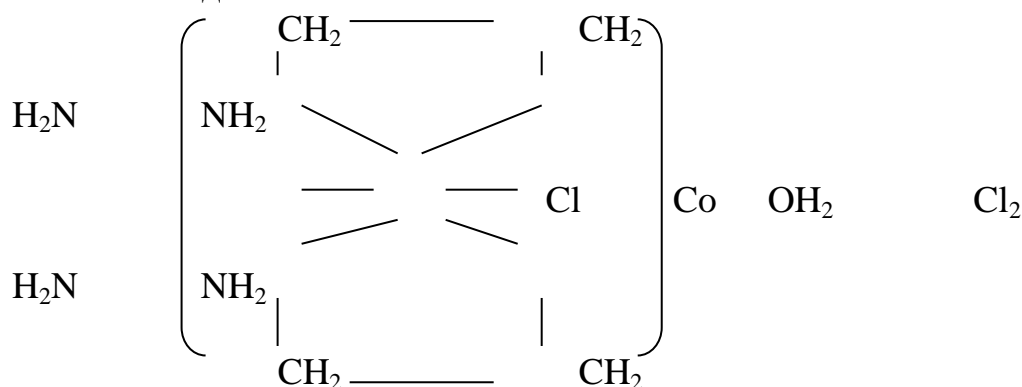
Неионогенно связанными являются ионы, которые входят в состав комплексного иона. При растворении комплексного соединения в воде они отделяются от комплексного иона только в небольшой степени и в основном существуют в растворе не в виде самостоятельных ионов, а в составе комплексного иона. Примером неионогенно связанного иона является ион водорода в комплексном ионе аммония или ионы хлора в комплексном ионе $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Заряд комплексного иона алгебраически складывается из зарядов его составных частей – комплексообразователя и лигандов. Конечно, если лигандами являются электронейтральные молекулы, присутствие их не оказывает влияния на заряд комплексного иона.

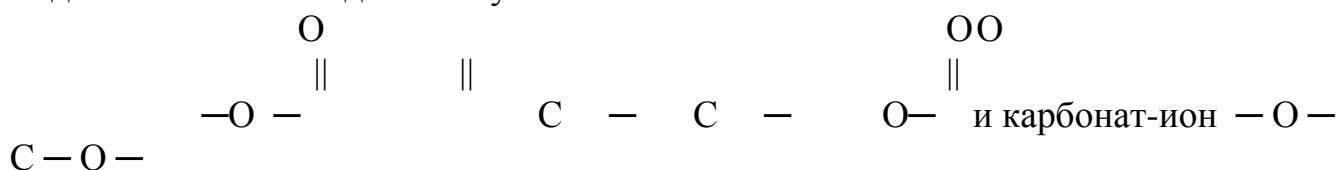
В общем случае лиганды могут образовывать химические связи посредством нескольких атомов, входящих в их состав. В зависимости от количества таких атомов лиганды подразделяются на монодентатные и полидентатные лиганды.

Примером монодентатного лиганда может служить аммиак NH_3 , молекула которого присоединяется к комплексообразователю посредством атома азота. Так как в молекуле аммиака имеется только один атом азота, аммиак может быть только монодентатным лигандом.

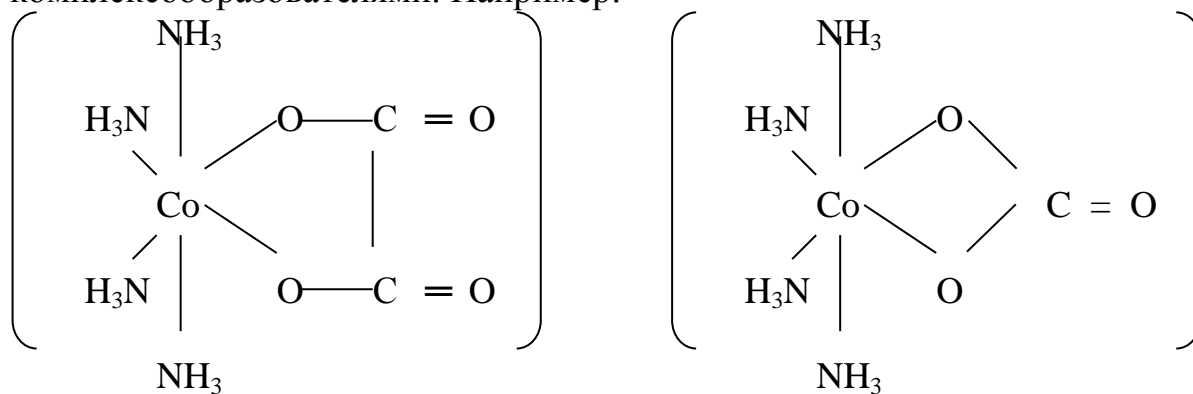
Иначе ведут себя вещества, в молекулах которых содержится несколько атомов азота, способных осуществлять связь с комплексообразователем. Примером таких соединений может служить этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. В молекуле его имеются два атома азота, способных к образованию координационными связями, поэтому этилендиамин является бидентатным лигандом. В качестве примера приведем формулу комплексного соединения



Бидентатными лигандами могут быть также оксалат-ион



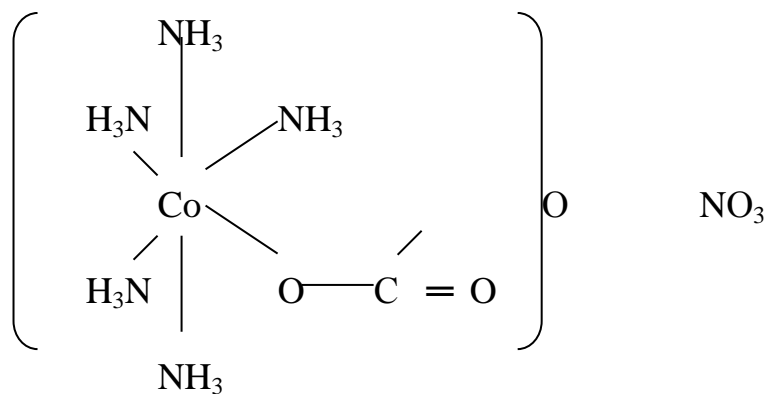
Как видно из формул этих ионов, они способны к образованию двух обычных химических связей с положительно заряженными ионами комплексообразователями. Например:



триаммин-нитро-оксалато-кобальт

титрат-тетрамин-карбонато-кобальта
(3+)

Необходимо все же отметить, что в зависимости от условий, вещества, способные быть полидентатными лигандами, могут выступать и в качестве монодентатных лигандов. В качестве примера приведем формулу следующего комплексного соединения:



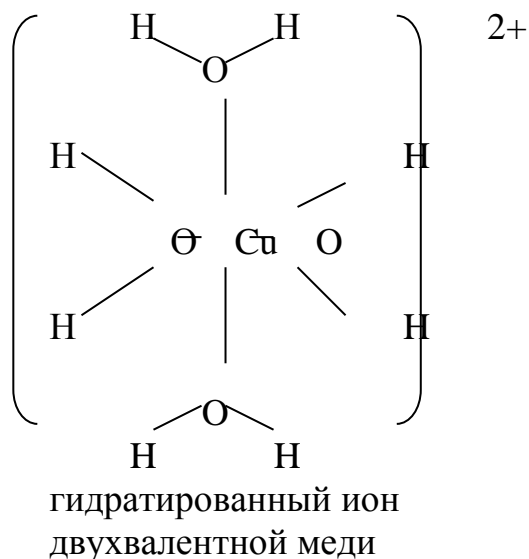
нитрат пентаммин-карбонато-кобальта (3+)

При определении координационного числа в случае полидентатных лигандов необходимо учесть, что количество химических связей между комплексообразователем и лигандами уже не соответствует количеству лигандов. Поэтому координационное число здесь определяется по количеству химических связей, а не по количеству лигандов. На основании этого может дать следующее определение координационного числа:

Общее количество химических связей между комплексообразователем и лигандами, независимо от того, являются ли они обычными или координационными связями, называется координационным числом.

Согласно этому, во всех четырех приведенных выше комплексных соединениях координационное число равно шести, хотя первое из них содержит только 4, второе и третье – 5 лигандов.

Процесс координации по существу является двусторонним процессом. Так, например, если молекулы NH_3 координируются вокруг иона кобальта (см. вышеприведенные формулы), то можно сказать, что вокруг азота координируются не только три атома водорода, но также ион кобальта. Это значит, что в случае координированной молекулы аммиака азот имеет такое же координационное число, как в ионе аммония, т.е. четыре. Таким же образом координационное число кислорода в координированной молекуле воды равно координационному числу его в ионе гидроксония и т.д.:



НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Первую рациональную номенклатуру разработал основоположник координационной теории Вернер. С небольшими изменениями эта система употребляется и в настоящее время.

В 1953 г. Номенклатурной комиссией Международного союза чистой и прикладной химии разработан типовой проект номенклатуры неорганических веществ, который должен послужить основой для создания национальных номенклатур. Согласно этому проекту составлен в 1963 г. опубликован проект правил русской номенклатуры неорганических соединений, в том числе и комплексных соединений. В настоящей главе будут употребляться названия, рекомендуемые этим проектом.

Все рациональные номенклатуры комплексных соединений придерживаются одного основного принципа, а именно, названия этих соединений отражают их состав. Первым всегда называется анион и только потом катион, независимо от того, который из них является комплексным. Название аниона употребляется в именительном, а название катиона – в родительном падежах. При названии комплексного иона в определенном порядке перечисляют все его составные части. Новый проект рекомендует при этом придерживаться следующего порядка.

1. Первыми называют находящиеся во внутренней сфере **н е й т р а л ь н ы е м о л е к у л ы**. Если координированны различные молекулы, при их перечислении в свою очередь следует придерживаться такого порядка:
 - а) первыми называют молекулы аммиака NH_3 , обозначая его словом «аммин»,
 - б) следующими называют молекулы различных производных аммиака, употребляя обычные их названия: N_2H_4 – гидразин, CH_3NH_2 – метиламин, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ – этиламин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – пиридин, $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ – этилендиамин и т.д.
 - в) последними называют молекулы воды, обозначая словом «аква».
2. Следующими называют **н е и н о г е н н о с в я з а н н ы е о т р и ц а т е л ь н ы е и о н ы**, обычно являющиеся остатками кислот. К их обычному латинскому названию при этом добавляется окончание –о: F^- - фторо-, Cl^- - хлоро-, Br^- - бром-.
3. Последним называют **к о м п л е к с о о б р а з о в а т е л ь** и отмечают его степень окисления. Название комплексообразователя зависит от того, является ли данный комплексный ион катионом или анионом. В случае комплексного катиона комплексообразователю дается обычное русское название данного элемента, а после него в скобках арабской цифрой со знаком плюс или минус указывается степень окисления. Например, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$ - тетрамин-динитро-кобальт (III).

Если комплексный ион является анионом, название комплексообразователя производится от латинского названия этого элемента, а перед ним в скобках арабской цифрой со знаком плюс или минус указывается степень его окисления. Для указания на то, что комплексообразователь находится в составе аниона, к его названию добавляется окончание –ат. Например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - гексациано – (III) феррат.

Арабские цифры во всех случаях читаются как количественные числительные.

Например, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ – триаммин-тринитро-кобальт, $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ – диаммин-тетрахлоро-платина и т.д.

Для облегчения освоения номенклатуры комплексных соединений ниже приводится ряд примеров. Названия комплексных соединений даются с обозначением степени окисления комплексообразователя римскими цифрами

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II)

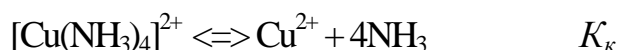
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I)

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ – хлорид дихлороакватриамминкобальта (III)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминплатины (II)

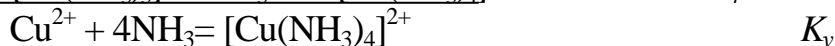
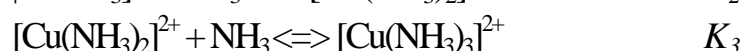
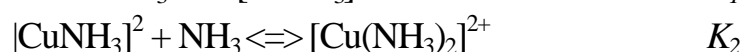
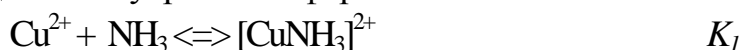
$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат (II) калия

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат (VI) калия



В том, что диссоциация протекает в незначительной степени, легко убедиться, если провести качественные реакции на аммиак, методами химического анализа, его присутствие в растворе не обнаруживается.

Процесс образования комплексного иона протекает также ступенчато, каждая следующая ступень по отношению к предшествующей отличается количеством лигандов во внутренней сфере.



Количество ступеней диссоциации (образования) комплексного иона совпадает с количеством лигандов во внутренней сфере, определяющимся в каждом конкретном случае координационным числом.

В приведенных примерах наличие четырех лигандов во внутренней сфере обуславливает протекание четырех ступеней (образования) диссоциации, каждая из которых характеризуется константой равновесия.

Константы устойчивости и неустойчивости комплексных соединений

Основная количественная характеристика процесса комплексообразования – константа равновесия.

Константа равновесия является мерой тенденции иона-комплексообразователя образовывать комплексный ион с тем или иным лигандом или распадаться на ион-комплексообразователь или лиганды..

Различают константу устойчивости ($K_{\text{у}}$) и константу нестойкости ($K_{\text{н}}$), в зависимости от того, какой процесс характеризует константа, процесс образования комплекса или процесс его распада.

$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Записан суммарный процесс образования комплексного иона, характеристикой процесса является $K_{\text{у}}$.

$$K_y = \frac{C_{Cu(NH_3)_4^{2+}}}{C_{Cu^{2+}} C_{(NH_3)^4}}; K_n \text{ характеризует обратный процесс. } K_y = \frac{1}{K_n}$$

Константы устойчивости и нестойкости характеризуют процессы образования и диссоциации комплексных соединений без учета процессов гидратации.

Последовательным ступеням присоединения лигандов соответствуют константы образования отдельных промежуточных комплексов (уравнения 14.6-14.10).

$K_y = K_1 K_2 K_3 K_4$ Константы K_1, K_2, K_3 и K_4 являются константами процессов образования отдельных промежуточных комплексов, а K_y - суммарная константа образования.

Константы устойчивости отдельных ступеней диссоциации тем меньше, чем больше номер константы. Например, для комплексного иона $[Ni(KH_3)]^{2+}$ последовательные константы равны.

n	1	2	3	4	5	6
K_n	$5 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$	4	0,8

Как правило, значения K_1, K_2, K_3 и K_4 образуют медленно затухающую прогрессию для каждой конкретной системы.

При введении лиганда в раствор, содержащий ионы металла, происходит образование комплекса с минимальным содержанием лиганда (процесс 14.6 в приведенном примере), при дополнительном введении лиганда концентрация комплекса с минимальным содержанием лиганда падает и при этом увеличивается концентрация комплекса с большим содержанием лиганда (процессы 14.7, 14.8, 14.9). Такие изменения происходят до тех пор, пока при высоких концентрациях лиганда в растворе не остаются лишь высшие комплексы, а все остальные практически полностью исчезают.

По значениям констант устойчивости и неустойчивости можно судить об устойчивости комплексных соединений в водных растворах. Чем больше величина K_y для однотипных соединений (одинаковые заряд комплексообразователя и координационное число), тем более устойчивым является комплексный ион и наоборот, чем меньше величина K_n , тем более устойчив ион.

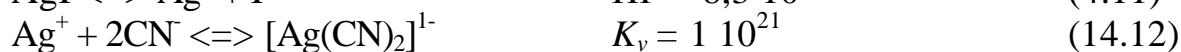
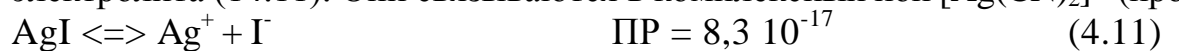
Например.

Комплексный ион	Суммарная константа нестойкости K_n
$[Ag(CN)_4]^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$
$[AgI_4]^{3-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$

Из сравнения констант нестойкости следует, что в водном растворе при равных условиях более устойчив ион $[Ag(CN)_4]^{3-}$, имеющий меньшую величину константы.

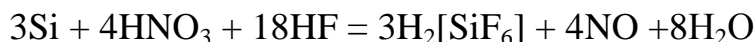
Использование процессов комплексообразования для перевода в раствор малорастворимых электролитов

Процессы комплексообразования часто используются в тех случаях, когда нужно перевести труднорастворимое соединение в раствор. Осадок AgI в насыщенном растворе йодами серебра постепенно исчезает, если к нему добавить избыток раствора цианида калия. Протекание этого процесса объясняется следующим образом. Ионы серебра (I) присутствуют в растворе в ничтожно малых количествах ($C_{Ag^+} = 9 \cdot 10^{-9}$ моль/л в насыщенном растворе при 25°C) за счет гетерогенного равновесного процесса в насыщенном растворе малорастворимого электролита (14.11). Они связываются в комплексный ион $[Ag(CN)_2]^{1-}$ (процесс 9.4.2)



Константа равновесия суммарного процесса (K) равна произведению констант равновесия процесса (14.11) (14.12). $K = PP \cdot K_v$. $K = 8,3 \cdot 10^{-17} \cdot 1 \cdot 10^{21} = 8,3 \cdot 10^4$. Большое значение константы равновесия суммарного процесса свидетельствует о значительной растворимости AgI в цианиде калия, равновесие (14.13) существенно смещено вправо. Осадок AgI постепенно растворяется, потому что количества свободных ионов серебра, присутствующих в растворе, уже недостаточно для обеспечения условия образования осадка ($PC_{AgI} \geq PC_{AgI}$), поскольку ионы серебра связываются в комплексный ион.

Комплексообразование сопутствует процессам растворения некоторых веществ в кислотах. Например, растворение золота в царской водке сопровождается образованием устойчивого комплекса $AuCl_4^-$. То же относится к растворению кремния в смеси азотной и плавиковой кислот



В этой реакции процесс окисления кремния облегчается образованием устойчивого комплексного иона SiF_6^{2-} .

Разрушение комплексных соединений

При определенных условиях комплексные ионы в водных растворах могут разрушаться. Способствовать разрушению комплексных соединений может нагревание, изменение pH растворов, добавление реагентов. Например,

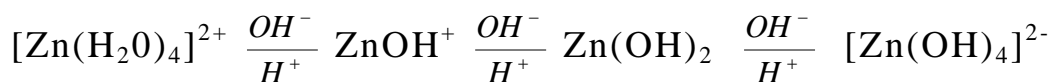
- 1) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 = CuSO_4 + 4NH_3$
- 2) $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- = [Cu(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$
- 3) $[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 = 2[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2OH^-$
- 4) $[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^-$
- 5) $[Ag(NO_3)_2]^- + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 2NO_2^-$
- 6) $[Zn(CN)_4]^{2-} + S^{2-} = ZnS \downarrow + 4CN^-$

Комплексные ионы могут разлагаться на составные части (реакция 1), образовывать новые более устойчивые комплексы реакции (2,5), участвовать в окислительно-восстановительных процессах (реакции 3,4), распадаться за счет образования малорастворимых электролитов (реакция 6).

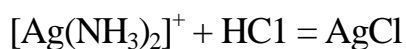
Влияние pH среды на устойчивость комплексных соединений можно рассмотреть на примерах образования комплексных ионов цинка. Если к раствору растворимой соли цинка, в котором присутствуют гидратированные

ионы цинка, постепенно добавлять щелочь, то вначале возможно образование основных солей, затем гидроксида цинка, а в избытке щелочи произойдет образование растворимого цинката.

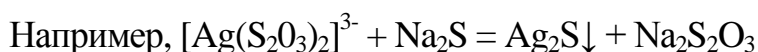
Кислая среда Щелочная среда Избыток щелочи



Изменение характера среды (добавление к полученному раствору кислоты) приведет к протеканию процессов, указанных в схеме, в обратной последовательности и в конечном счете к образованию аквакомплекса. Аммиачные комплексные соединения могут разрушаться под действием кислот за счет образования иона аммония.

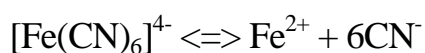


Комплексные соединения могут разрушаться, если в раствор ввести ионы, с которыми ион-комплексобразователь может образовать труднорастворимое соединение.



Влияние присутствия одноименных ионов на процесс диссоциации комплексных ионов

Увеличение концентрации ионов, образующихся при диссоциации комплексных ионов, приводит к сдвигу равновесия влево, диссоциация подавляется. Например, при диссоциации комплексного иона

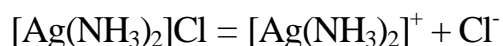


увеличение концентрации цианид-ионов в растворе приводит к смещению равновесия влево. Константа равновесия для указанного процесса имеет вид

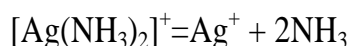
$$K_H = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}, \text{ это постоянная величина для данной температуры.}$$

Увеличение концентрации CN^- (числитель дроби) приведет к увеличению концентрации комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (знаменатель дроби).

Рассчитаем концентрацию ионов серебра в 0,1М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. В результате первичной диссоциации соединение практически полностью распадается на ионы



Суммарный процесс диссоциации комплексного соединения описывается уравнением

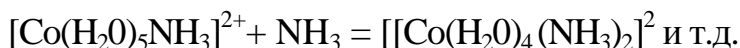


Связь константы устойчивости (неустойчивости) с термодинамическими характеристиками процессов комплексообразования

Константы устойчивости и неустойчивости связаны с термодинамическими характеристиками процесса комплексообразования следующим уравнением

$$-R298 \lg K_{\text{н}} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \quad (14.14)$$

Тепловой эффект комплексообразования обычно невелик, в водных растворах комплексообразование осуществляется путем замены воды в гидратированном ионе на лиганд.



Замена связи центрального атома с сольватирующим реагентом (в водном растворе - водой) на связь с лигандом не вызывает существенных энергетических изменений, в результате такой замены не образуется новых связей. Изменение энтропии, как правило, значительно. В системе увеличивается беспорядок за счет высвобождения молекул растворителя, гидратирующих (сольватирующих) центральный атом и лиганды. Константа равновесия комплексообразования связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G^0_{298} = -2.3RT \lg K_{298} \quad (14.5)$$

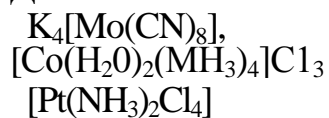
где K_{298} - константа устойчивости или нестойкости при 25°C.

Примеры решения задач

УРОВЕНЬ А

1. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединении $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.
Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

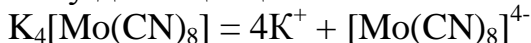
Дано:



Заряд комплексного иона - ?
 Me^{n+} - ?
кч - ?

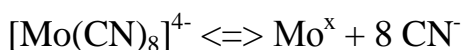
РЕШЕНИЕ:

Диссоциация комплексных протекает с отщеплением ионов внешней сферы по типу диссоциации сильного электролита:



Заряд комплексного иона $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но противоположен ему по знаку.

Вторичная диссоциация комплексного иона обратима и протекает по типу диссоциации слабого электролита:



Степень окисления комплексообразователя Mo^x определяется по заряду комплексного иона:



$$x + 8 \cdot (-1) = -4, \text{ откуда } x = +4 - (\text{Mo}^{4+}).$$

Координационное число комплексообразователя (Mo^{4+}) равно суммарному числу лигандов (CN^-), окружающих комплекс-образователь, т.е. $\kappa_{\text{ч}} = 8$.

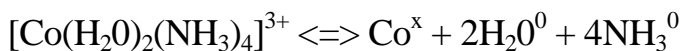
Аналогично для соли $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$

Первичная диссоциация:



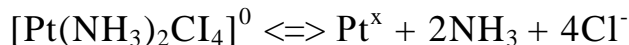
заряд комплексного иона равен +3.

Вторичная диссоциация:



$$x + 2 \cdot 0 + 4 \cdot 0 = +3, x = +3, (\text{Co}^{3+}), \kappa_{\text{ч}} = 6.$$

Так как соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ не содержит внешней сферы, то его заряд равен нулю (неэлектролит) и для него наблюдается только вторичная диссоциация:



$$x + 2 \cdot 0 + 4 \cdot (-1) = 0, x = +4, \text{ т.е. заряд комплексообразователя } \text{Pt}^{+4}, \kappa_{\text{ч}} = 6$$

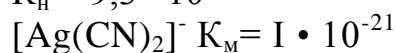
Ответ: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}, [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0; \text{Mo}^{+4}, \text{Co}^{+3}, \text{Pt}^{+4};$

2. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ соответственно равны $9,3 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-21}$. Написать выражения констант нестойкости этих комплексных ионов и рассчитать константы их устойчивости (образования). Какой из этих комплексных ионов является более прочным?

Дано:



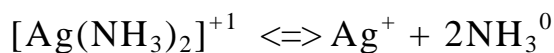
$$K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$



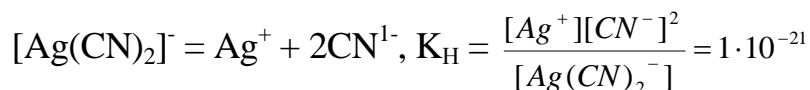
$\beta_{\text{n}} - ?$

РЕШЕНИЕ:

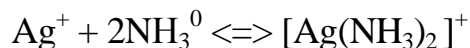
Приведенные комплексные ионы подвергаются вторичной равновесной диссоциации по типу диссоциации слабого электролита:



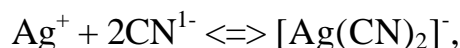
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 9,3 \cdot 10^{-7}$$



Обратные процессы образования этих комплексных ионов:



$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{K_H} = \frac{1}{9.8 \cdot 10^{-8}} \approx 10^7$$

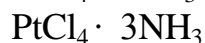
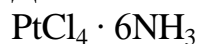


$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{1}{K_H} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-21}} = 10^{21}$$

Ответ: комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более промен, чем ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так как константа его устойчивости (10^{21}) больше константы устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (10^7).

3. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ только 1/4 часть входящего в его состав хлора. Написать координационные формулы этих солей и уравнения их первичной диссоциации в растворе.

Дано:



Формулы комплексных соединений - ?

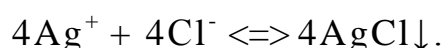
РЕШЕНИЕ:

Для написания координационных формул необходимо знать состав внутренней и внешней сферы этих солей.

Лиганды (Cl^-), находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, связаны с комплексообразователем (Pt^{+4}) прочными ковалентными связями и поэтому обнаружить их наличие с помощью

качественной реакции на Cl^- ($\text{AgCl} \downarrow$) невозможно. Напротив, ионы Cl^- , входящие во внешнюю сферу, можно осадить из раствора комплексной соли в виде $\text{AgCl} \downarrow$.

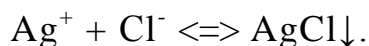
Согласно условию задачи в растворе соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ протекает реакция:



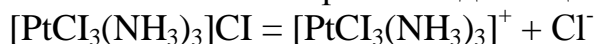
Это означает, что все 4Cl^- находятся во внешней сфере комплексной соли, а Pt^{+4} и 6NH_3 образуют ее внутреннюю сферу. Следовательно, формула комплексной соли и ее первичная диссоциация:



В растворе же соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ протекает другая реакция;



Это означает, что во внешней сфере находится только один из 4Cl^- , а остальные 3Cl^- находятся во внутренней сфере. Следовательно, формула комплексной соли и ее первичная диссоциация:



Ответ: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

УРОВЕНЬ Б

1. Определить концентрацию свободных ионов металлов Ag^+ и Cd^{2+} в 1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Дано:

1 М растворы

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

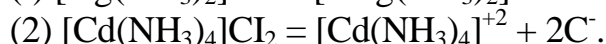
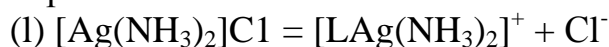
РЕШЕНИЕ:

Равновесные концентрации ионов Ag^+ и Cd^{2+} можно определить из выражений констант нестойкости комплексных ионов, их содержащих.

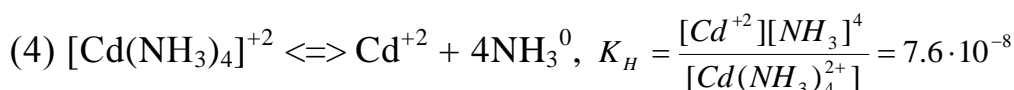
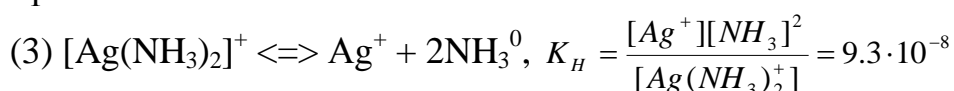
$[\text{Ag}^+] - ?$

$[\text{Cd}^{2+}] - ?$

Первичная диссоциация комплексных солей протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Вторичная диссоциация комплексных ионов протекает по типу диссоциации слабых электролитов:



Значения констант нестойкости берем из табл. 10 [1].

$[\text{Ag}^+]$ принимаем равной x моль/л, тогда согласно уравнения (3) $[\text{NH}_3] = 2x$ моль/л, а $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = (1-x)$ моль/л.

Так как $C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 1$ моль/л (из уравнения (1)), то

$$K_H = \frac{x \cdot (2x)^2}{1-x} = 9.3 \cdot 10^{-8}, 1-x \approx 1 \text{ ввиду малости } x, \text{ тогда } 4x^3 = 9.3 \cdot 10^{-8},$$

$$x = \sqrt[3]{0.23 \cdot 10^{-9}} = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = [\text{Ag}^+]$$

Рассуждая аналогично для уравнений (4) и (2), получим

$$K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{1-x} = 7.6 \cdot 10^{-8}, 1-x \approx 1.256 \cdot x^5 = 7.6 \cdot 10^{-8},$$

$$x = \sqrt[5]{2.9 \cdot 10^{-10}} = 1.22 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = [\text{Cd}^{2+}].$$

Ответ: $[\text{Ag}^+] = 0.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Cd}^{2+}] = 1.22 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2.10. Получение и свойства металлов

ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие многих отраслей техники зависит от качества массовой металлопродукции, от создания новых материалов, в частности металлов и их сплавов, работающих в экстремальных условиях. При дефиците и экономии материальных ресурсов на первый план выходят вопросы создания рациональных процессов производства и извлечения металлов из сырья с относительно низким содержанием полученных компонентов. Будущие инженеры-технологи должны обладать навыками и приемами интенсификации тех или иных технологических процессов. Это возможно при использовании знаний химических и физических свойств металлов, химической термодинамики и кинетики в теории металлургических процессов. Особенно это важно при выборе тех или иных способов получения металлов и методов их очистки.

Металлы составляют более 75% от всех известных в настоящее время химических элементов. Основой их классификации является Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. На основании структуры электронной оболочки атомов к металлам относятся s-элементы (кроме водорода и гелия). Все f- и d-элементы, а также частично p-элементы (Al, Ge, In, Te и др.). Металлы – это элементы, на внешнем энергетическом уровне которых находится в основном от одного до трех электронов. Они легко образуют электроположительные ионы.

Металлы встречаются в природе как в самородном состоянии, так и в виде различных соединений. В самородном состоянии находятся химически малоактивные металлы: благородные и полублагородные. Химически же активные металлы встречаются только в виде соединений.

Получение металлов из руд и дальнейшая их переработка в сплавы связаны с различными физическими процессами и химическими превращениями. Направляя в нужную сторону физико-химические процессы, можно получать из оксидов и различных соединений чистые металлы или их сплавы.

В настоящей работе рассматриваются основные свойства и способы получения металлов.

1. Общая характеристика металлов.

Металлами называют непрозрачные простые вещества, хорошо отражающие свет и обладающие высокой электро- и теплопроводностью. Обычно, чем сильнее металл отражает свет, тем лучшим проводником электричества и тепла он является (Cu, Ag, Au). Кроме того, металлы характеризуются ковкостью и пластичностью. Однако эти свойства присущи не всем металлам. Есть металлы хрупкие, ковкость и прокатка которых затруднена (например, марганец).

1.1. Классификация металлов.

Все металлы делятся на две группы: черные и цветные.

К черным металлам относятся железо и его сплавы, а также марганец, ванадий и хром, так как их производство тесно связано с выплавкой железа и его сплавов.

Цветные металлы подразделяются на следующие группы:

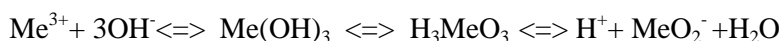
- тяжелые цветные металлы, которые делятся на основные – медь, никель, свинец, цинк, олово и младшие – кадмий, кобальт, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть, которые производятся в значительно меньших количествах по сравнению с основными металлами. Плотность их изменяется от 5 – 6 (As, Zn, Sb) до 13,6 г/см³ (Hg).
- легкие цветные металлы также подразделяются на основные – алюминий, магний, титан, натрий и младшие – бериллий, барий, кальций, стронций, калий. Плотность их находится в пределах от 0,53 (Li) до 4,5 г/см³ (Ti).
- благородные металлы - золото, серебро, платина и металлы платиновой группы – осмий, иридий, родий, рутений, палладий.
- редкие металлы – подразделяются на ряд групп:
 - тугоплавкие – вольфрам, молибден, тантал, ниобий, цирконий, ванадий;
 - рассеянные – таллий, галлий, германий, индий, рений, гафний, рубидий, цезий и другие;
 - редкоземельные - лантан и лантаноиды;
 - радиоактивные - полоний, радий, уран, торий, актиний, плутоний, нептуний и остальные трансурановые металлы.

2. Положение в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Металлами s – электронного семейства являются элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы Д.И. Менделеева (или элементы IA и IIA групп). Их сокращенная электронная формула - $\dots ns^{1-2}$. Все эти элементы – сильные восстановители. В соединениях они выступают только в качестве катионов. Большинство соединений щелочных металлов хорошо растворяются в воде.

S – элементы второй группы тоже образуют лишь положительно заряженные ионы. По восстановительной способности они уступают s – элементам первой группы: их гидроксиды слабее и менее растворимы в воде. Это обусловлено увеличением заряда и меньшим радиусом ионов. Увеличение радиуса ионов от Be^{2+} до Ba^{2+} приводит к изменению щелочных свойств гидроксидов: $Be(OH)_2$ – амфотерен, $Mg(OH)_2$ – основание средней силы, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ – щелочи, а $Ba(OH)_2$ – самое сильное основание во II группе. Из соединений s – элементов II группы легко растворимы галлиды, нитраты, ацетаты, сульфиды. Трудно растворимы карбонаты, фосфаты, сульфиты, некоторые сульфаты.

Для p – элементов сокращенная электронная формула имеет вид: $\dots ns^2 np^{1-6}$. В пределах группы с увеличением атомного номера p – элемента усиливаются его металлические свойства. Например, для элементов IIIA группы Периодической системы наиболее ярко металлический характер выражен у таллия. В периодах же наблюдается ослабление металлических свойств, что обусловлено увеличением числа валентных электронов. Так, по сравнению с s – элементами второй группы, p – элементы IIIA группы проявляют амфотерные свойства. Это характерно для оксидов и гидроксидов Al, Ga, In:



Таким образом, алюминий и его аналоги в соединениях выступают в виде катионов Me^{3+} . Они же входят в состав и анионов: $[Me(OH)_4]^{-1}$, $[Me(OH)_6]^{-3}$.

К d – металлам относятся элементы I – IIIB групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Их сокращенная электронная формула $\dots (n-1)d^{0-10} ns^{1-2}$.

Все d – элементы делятся на два семейства – от d^1s^2 до d^5s^2 и от d^6s^2 до $d^{10}s^2$ – отличающиеся по химическим свойствам. Для первого семейства характерны соединения, соответствующие высшей степени окисления, тогда как для второго семейства эти соединения мало характерны, за исключением аналогов железа Ru и Os, последний из которых встречается в природе в виде солей осмиевой кислоты (H_2OsO_5).

Все соединения d – металлов зависимости от степени окисления можно разделить на три группы (таблица 1.):

- соединения высшей степени окисления (+8; +4);
- соединения промежуточной степени окисления (+4; +3);
- соединения низшей степени окисления (+2; +1);

Являясь металлами, d – элементы в свободном состоянии могут быть только восстановителями. Для d – элементов характерны комплексные соединения. Причем сложные комплексные ионы, образуемые этими элементами, могут быть как положительными, так и отрицательными: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}Cl$ и $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Таблица 1: Степени окисления d – металлов 4 – го периода.

Степень окисления	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
R^0	Sc ⁰	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
R^+									Cu ⁺	
R^{2+}		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
R^{3+}	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
R^{4+}		Ti	V		Mn			Ni		

R ⁵⁺			V							
R ⁶⁺				Cr	Mn	Fe				
R ⁷⁺					Mn					

1.3. Металлическая связь.

Взаимодействие, удерживающее атомы металлов в едином кристалле, называется металлической связью.

Природа металлической связи подобна ковалентной связи: оба типа связи основаны на обобществлении валентных электронов. Однако в атомах металлов количество таких электронов значительно меньше количества вакантных орбиталей, поэтому они могут переходить с одной орбитали на другую.

Невысокие энергии ионизации металлов обуславливают легкость отрыва валентных электронов от атомов и перемещение по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов металлы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Таким образом, относительно небольшое количество электронов обеспечивает связывание всех атомов в кристалле металла. Связь такого типа, в отличие от ковалентной, является нелокализованной и ненаправленной. Именно этим объясняется пластичность металлов - способность необратимо менять свою форму под действием механических сил.

Упрощенно металл можно рассматривать как гигантскую молекулу, построенную из катионов, связанных между собой относительно свободными валентными электронами (электронным газом).

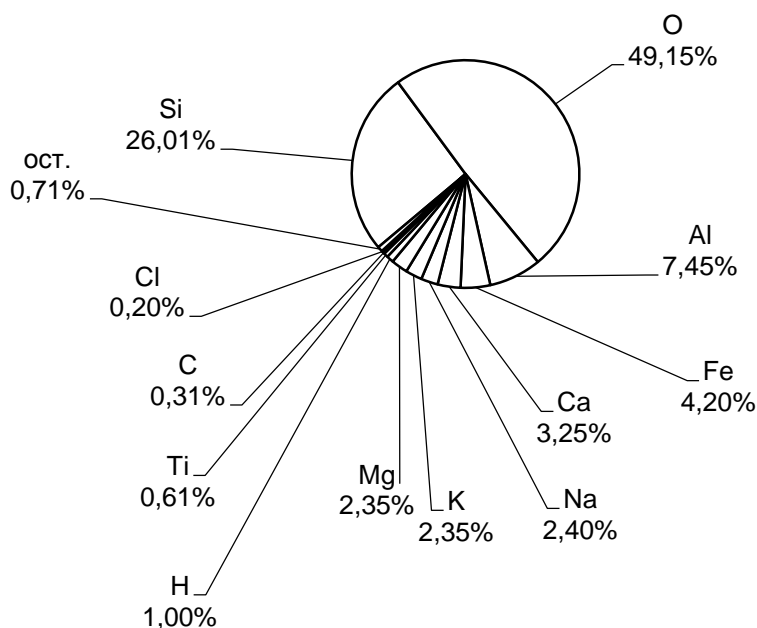
2. Нахождение металлов в природе.

Распространенность химических элементов в природе определяется строением их атомных ядер и, как следствие, зависит от положения их в Периодической системе Д.И. Менделеева. Преобладают атомы с малыми порядковыми номерами. Причем содержание элементов с четными порядковыми номерами больше (86%), чем с нечетными (14%).

На рис.1 показано содержание (в мас.%) наиболее распространенных химических элементов в верхних слоях земной коры (условно до 16 км.). Самыми распространенными элементами в земной коре являются кислород (49,13%) и кремний (26,00%). На долю 12 элементов, указанных на рисунке, приходится свыше 99% массы вещества земной коры. Все остальные элементы составляют лишь 0,71%.

Из элементов – металлов главных подгрупп чаще других встречаются натрий и калий, магний и кальций, алюминий. Из элементов - металлов побочных подгрупп наиболее распространены скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк. Более тяжелые аналоги перечисленных выше элементов встречаются в земной коре, как правило, в значительно меньших количествах. Из всех металлов побочных подгрупп более распространено в земной коре железо, на долю которого приходится 1,5% от всех элементов, составляющих земную кору. Далее следует титан ($2 \cdot 10^{-1}\%$) и марганец ($3 \cdot 10^{-2}\%$). Распространенность остальных металлов побочных подгрупп, а также лантаноидов и актиноидов в земной коре невелика ($10^{-3} - 10^{-8}\%$).

Рис. 1: Содержание наиболее распространенных элементов в земной коре (мас.%)



В самородном состоянии встречаются лишь немногие металлы - это шесть элементов VIII группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина), называемые все вместе семейством платины; элементы побочной подгруппы I группы (серебро, золото, реже – медь), а также ртуть и висмут.

Большинство же металлов находятся в земной коре в виде соединений – оксидов или солей различных кислот. Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для их получения в промышленном масштабе, называются рудами. В качестве примера в таблице 2 приведены химические формулы и названия некоторых из них.

Руды, содержащие более одного цветного металла, называют полиметаллическими. Например, титаномагниты содержат железо и титан ($\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$). Если в состав руды, кроме соединений металла, входят соединения неметаллов, поддающиеся извлечению, руды называют комплексными.

Таблица 2: Рудные минералы.

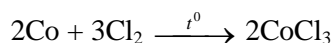
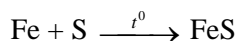
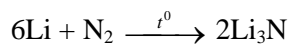
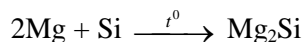
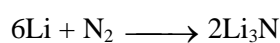
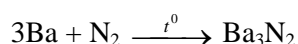
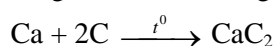
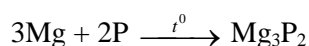
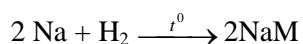
Формула	Название	Формула	Название
Оксидные		Сульфидные	
Fe_3O_4	Магнитный Железняк	PbS	Галенит, Свинцовый блеск
Fe_2O_3	Герматит, красный Железняк	Cu_2S	Халькозин, медный блеск
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Лимонит, бурый Железняк	Ag_2S	Аргенит, серебряный блеск
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гетит	FeS_2	Пирит, железный колчедан
Al_2O_3	Корунд	ZnS	Сфалерит, цинковая обманка
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Боксит	HgS	Киноварь
TiO_2	Рутил		

Cu_2O	Куприт, красная медная руда		
Карбонатные		сульфатные	
MgCO_3	Магнезит	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс
CaCO_3	Мел, известняк, мрамор	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Глауберова соль, мирабилит
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Доломит		Тяжелый шпат
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Малахит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Кизерит
FeCO_3	Железный шпат, Сидерит	галогенидные	
ZnCO_3	Цинковый шпат, Смитсонит	$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$	Сильвинит
PbCO_3	Белая свинцовая руда, церуссит	NaCl	Каменная соль, галит
		$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Карналлит
		CaF_2	Плавиновый шпат
		AgCl	Кераргирит, роговое серебро

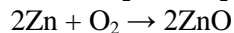
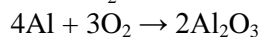
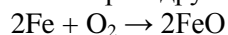
3. Химические свойства металлов.

3.1. Взаимодействие металлов с неметаллами.

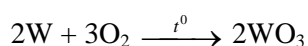
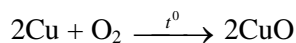
Металлы взаимодействуют практически со всеми неметаллами (кроме инертных газов). Реакции между металлами и неметаллами протекают тем легче, чем активнее металл и неметалл. В результате образуются бинарные соединения - оксиды, гидриды, карбиды, нитриды, фосфиды, силициды, сульфиды, хлориды и т.д.

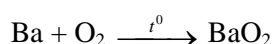
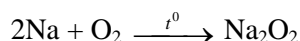
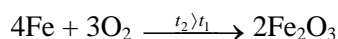
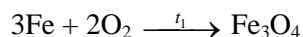
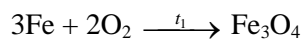
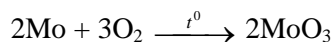


На воздухе металлы медленно (щелочные и щелочно-земельные - быстро) окисляются, покрываясь оксидными пленками. Этот процесс - один из составных процессов химической коррозии металлов. Только Au, Pt и некоторые другие металлы не взаимодействуют с молекулярным кислородом.



Металлы горят в атмосфере кислорода. При этом обычно образуются высшие оксиды, а при горении щелочных и щелочноземельных металлов - пероксиды.

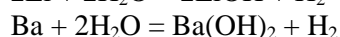
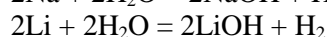
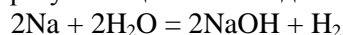




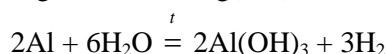
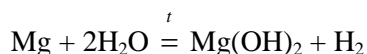
3.2. Взаимодействие металлов с водой.

Металлы с водой взаимодействуют по-разному.

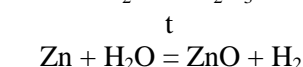
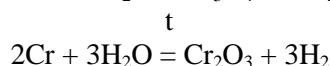
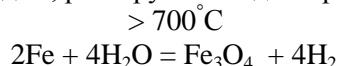
Щелочные и щелочно-земельные металлы взаимодействуют с водой при обычных условиях. При этом образуется щелочь и выделяется водород.



Магний и алюминий (очищенный от оксидной пленки) реагируют с горячей водой.



Металлы средней активности, расположенные в ряду напряжений между щелочными металлами и водородом, реагируют с водой при температуре $\gg 100^\circ\text{C}$ (с перегретым водяным паром).

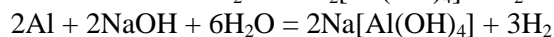
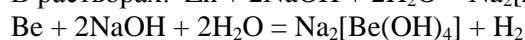
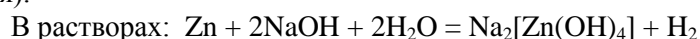


Малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с водой не взаимодействуют.



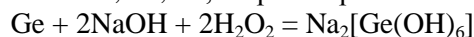
3.3. Взаимодействие металлов со щелочами

Некоторые металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, взаимодействуют со щелочами. При этом выделяется водород и образуется соль (в растворах - комплексная, а в расплавах - средняя).



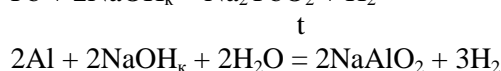
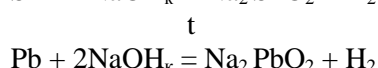
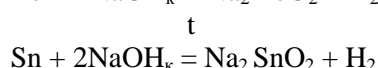
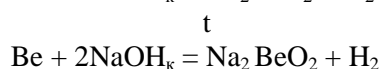
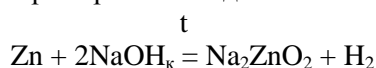
Исключение составляют Fe и Cr, которые, в отличие от их амфотерных оксидов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 и гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, с растворами щелочей не взаимодействуют.

С растворами щелочей при комнатной температуре практически не взаимодействуют в отсутствие окислителей Ge, Sn, Pb, но растворяются в них при добавлении пероксида водорода:

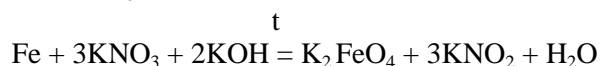
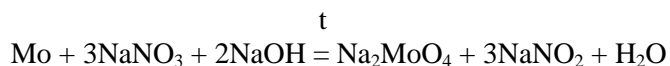


Олово и свинец образуют аналогичные комплексные соли: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Примеры взаимодействия металлов с расплавами щелочей:

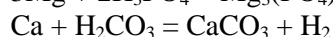
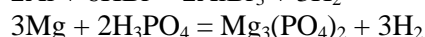
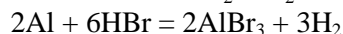
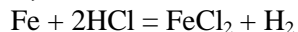


Хром, железо, молибден, вольфрам взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей:

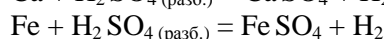
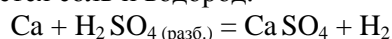


3.4. Взаимодействие металлов с кислотами

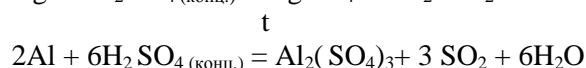
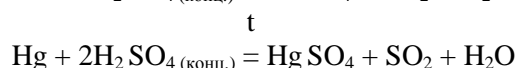
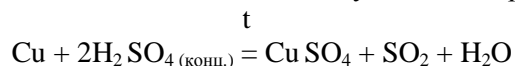
Кислоты, обладающие слабыми окислительными свойствами (подавляющее большинство кислот), реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. При этом образуется соль и выделяется водород. Причем, сильные кислоты и кислоты средней силы реагируют со всеми металлами, стоящими до водорода, а слабые – только со щелочными и щелочноземельными.



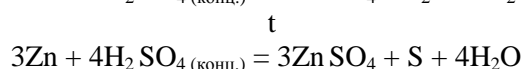
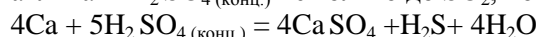
Разбавленная серная кислота обладает слабыми окислительными свойствами и подобно большинству кислот действует только на металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода. При этом образуется соль и водород.



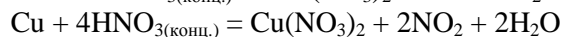
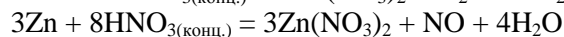
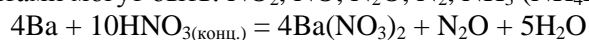
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами – HNO_3 (концентрированная и разбавленная), H_2SO_4 (конц.) взаимодействуют как с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, так и с металлами, стоящими после водорода, однако водород при этом не выделяется. Образуется соль, вода и один из продуктов восстановления кислоты. Вид продукта восстановления определяется её концентрацией, активностью металла и температурой. Обычно образуется несколько продуктов восстановления, из которых в уравнении указывают основной. Концентрированная серная кислота с большинством металлов взаимодействует только при нагревании с образованием SO_2 :



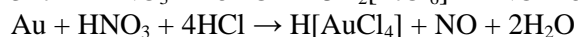
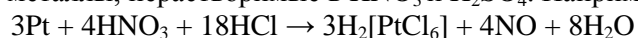
Щелочные и щелочно-земельные металлы, а также Mg, Zn и др. в зависимости от условий могут восстанавливать H_2SO_4 (конц.) не только до SO_2 , но и до S или H_2S .



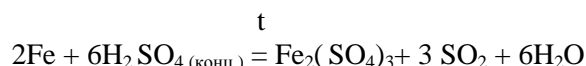
Взаимодействие металлов с азотной кислотой сопровождается образованием соли и продуктов восстановления кислоты. В зависимости от концентрации кислоты и активности металлов такими продуктами могут быть: NO_2 , NO, N_2O , N_2 , NH_3 (NH_4NO_3).

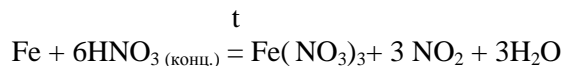


Концентрированная HNO_3 при смешивании с концентрированной HCl в соотношении 1:3 по объему, образует раствор, называемый "царской водкой", в котором растворяются Au, Pt, Rh, Pd, Ru, Os и другие металлы, нерастворимые в HNO_3 и H_2SO_4 . Например:



На холоду и при обычной температуре концентрированные азотная и серная кислоты не действуют на Fe, Al, Cr, Co, Ni, а также на нержавеющие стали вследствие их пассивации. Однако при нагревании реакция протекает:





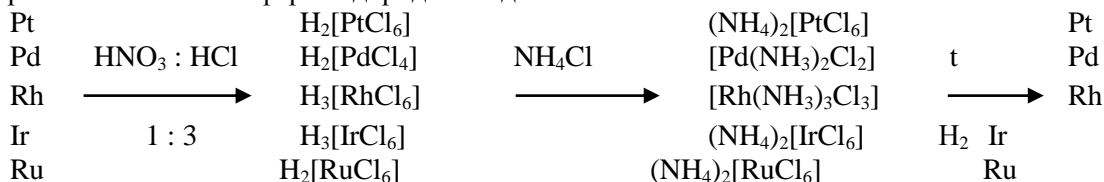
4. Методы получения металлов.

4.1. Методы обогащения руд.

В горных породах чаще всего, кроме соединений металлов, содержатся примеси – “пустая порода”. Поэтому руду предварительно обогащают, т. е. освобождают по возможности от пустой породы. Важнейшим методом обогащения руд является флотация. Этот метод основан на том, что измельченные частицы руды, покрыты тонким слоем флотореагента (органические кислоты: керосин, олеиновая кислота, сосновое масло и т.д.), не смачиваются водой и прилипают к пузырькам воздуха, пропускаемого через водную взвесь измельченной руды. Минерал руды вместе с образующейся пеной поднимается вверх, а пустая порода (например, SiO_2), частицы которого хорошо смачиваются водой, оседает на дно.

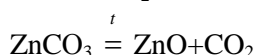
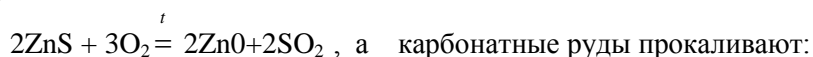
Другим методом обогащения руд является аффинаж, который необходим в случаях сложной очистки платиновых металлов от примесей и отделения их друг от друга. Например, при электролитическом рафинировании никеля и меди образуется анодный шлам, содержащий металлы Pt-группы.

Процесс аффинажа включает несколько стадий: обработку шлама “царской водкой”, раствором хлорида аммония, в результате чего металлы Pt-группы переходят в состав комплексных солей, которые затем прокаливают в атмосфере водорода с выделением металлов:



В отличие от указанных металлов, осмий остается в шламе, который затем сплавляют с пероксидом бария и выделяют оксид осмия (VIII).

Кроме флотации и аффинажа для обогащения руд применяются методы электрической или магнитной сепарации, разделение по плотности и др. В ряду случаев целесообразно использование химических методов обогащения руд. Так, сульфидные руды предварительно подвергают окислительному обжигу:



Обогащенная тем или иным способом руда (концентрат) далее подвергается процессам восстановления. Промышленные способы получения металлов можно разделить на две группы: пирометаллургические и гидрометаллургические.

4.2. Пирометаллургические методы.

Пирометаллургия включает ряд методов, связанных с восстановлением металлов из руд при нагревании до высоких температур:

- карботермия;
- металлотермия;
- электролиз расплавов;
- водородное восстановление;
- термическая диссоциация.

Для оценки возможности протекания процессов восстановления используют изменение стандартной энергии Гиббса, рассчитанной по уравнению:

$$\Delta_r G^0(298\text{ K}) = \Delta_r H^0(298\text{ K}) - T\Delta_r S^0(298\text{ K})$$

Если металл получают в жидком или парообразном состояниях, то $\Delta_r S^0(298\text{ K}) > 0$ в этих

случаях при вычислении $\Delta_r G^0(298\text{ K})$ необходимо учитывать как энтальпийный так и энтропийный факторы.

Для твердофазных реакций, $\Delta_r S^0(298\text{ K}) \approx 0$, поэтому о возможности протекания процесса можно судить по величине изменения стандартной энтальпии реакции, которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = \sum \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{исх.}}$$

Карботермия

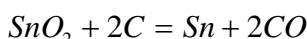
Это метод восстановления металлов из их оксидных руд углеродом (оксидом углерода(II), карбидами), следует отметить, что для любого оксида при данном значении давления CO (P_{CO}) всегда существует температура, при которой он начинает восстанавливаться. Удобно в качестве оценки легкости восстановления сравнивать температуры начала восстановления оксидов при $P_{\text{CO}} = 0,1013 \text{ МПа}$ (1 атм).

Ниже приведены температуры начала разложения некоторых распространенных оксидов:

Оксид	Cu ₂ O	NiO	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
T, K	195	690	1000	1526	1676	1768	1937	2041	2307	2713

При заданном давлении CO при низких температурах устойчив оксид, при достаточно высоких температурах - металл. Многие из реакций, восстановленные углеродом эндотермичны $\Delta_r H^0(298\text{K}) > 0$ и не протекают самопроизвольно при стандартных условиях $\Delta_r G^0(298\text{K}) > 0$.

Например для процесса восстановления олова:



$\Delta_f H^0(298\text{K})$		
кДж / моль	-580,8	-110,5

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 2 \times (-110,5) + 580,8 = 359,8 \text{ кДж}$$

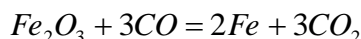
$S^0(298\text{K})$									
Дж / моль × K	52,3	5,7	51,55	197,5					

$$\Delta_r S^0(298\text{K}) = 2 \times 197,5 + 51,55 - 52,3 - 2 \times 5,7 = 382,85 \text{ Дж / K}$$

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = 359,8 \times 1000 - 298 \times 382,85 = 245,7 \text{ кДж}$$

$$\text{Температура начала протекания данного процесса равна: } T = \frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{\Delta_r S^0(298\text{K})} = \frac{359800}{382,85} = 940 \text{ K}$$

Или, если и протекают самопроизвольно, то с небольшим выделением энергии, как в случае восстановления оксида железа (III).



$\Delta_f H^0(298\text{K})$						$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 3 \times (-393,5) + 822,2 -$
кДж / моль	-822,2	-110,5	-393,5			$- (-110,5) = -26,8 \text{ кДж}$

$S^0(298\text{K})$						$\Delta_r S^0(298\text{K}) = 3 \times 213,7 + 2 \times 27,5 -$
Дж / моль × K	87,4	197,5	27,15	213,7		$3 \times 213,7 + 2 \times 27,5 - 187,4 = 298,1 \text{ Дж / K}$

$$\text{Поэтому } \Delta_r G^0(298\text{K}) = (-26,8) \times 1000 - 298 \times 298,1 = -153136 \text{ Дж}$$

для смещения данного процесса в сторону образования железа в производственных условиях его проводят при температурах выше 1000°C с одновременным отводом CO₂ из зоны реакции.

Следует отметить, что карботермический метод не является универсальным, так как в ряде случаев для получения металла требуются большие затраты энергии. Например, для процесса восстановления ванадия

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 1196,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 5 \times (-393,5) - 2 \times (-155,0) = 1196,5 \text{ кДж}$$

$$2\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 4\text{V} + 5\text{CO}_2$$

$\Delta_f H^0(298\text{K})$		
кДж / моль	-1552,0	-393,5

$$S^0(298K) \quad \begin{matrix} 131 & 5,7 & 28,9 & 213,7 \\ \Delta_r S^0(298K) = 5 \times 213,7 + 4 \times 28,9 - \\ \text{Дж / моль} \times K & - 2 \times 131 - 5 \times 5,7 = 893,6 \text{ Дж / K} \end{matrix}$$

$$\Delta_r G^0(298K) = 1196,5 \times 1000 - 298 \times 893,6 = 930,2 \text{ кДж}$$

Такой процесс при стандартных условиях невозможен ($\Delta_r G^0(298K) = 870,4 \text{ кДж}$).

Температура же начала процесса восстановления оксида ванадия (V) $\Delta_r G^0(298K)=0$, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_r H^0(298K) - T \Delta_r S^0(298K) = 0$$

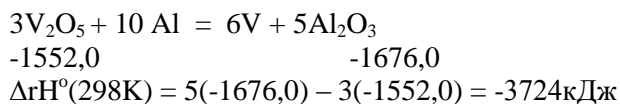
$$T = \frac{\Delta_r H^0(298K)}{\Delta_r S^0(298K)} = \frac{11196,5 \cdot 1000}{806,9} = 1483K$$

высока и составляет 1483K.

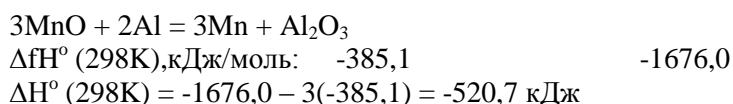
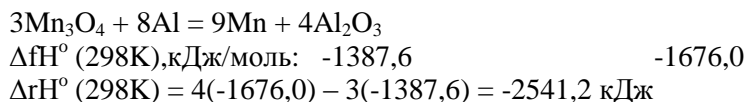
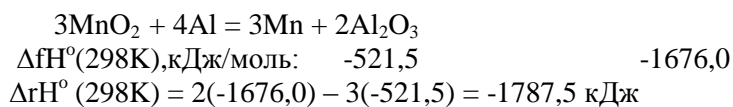
Кроме того, углерод растворяется в металле, загрязняя его. Поэтому в таких случаях используют более сильные восстановители, например, металлы.

4.2.2. Металлотермия.

Метод основан на восстановлении металлов из их соединений более активными металлами. Металлотермический способ применяется для получения главным образом тугоплавких металлов и металлов, легко взаимодействующих с углем при высоких температурах с образованием карбидов. Наиболее широкое применение получил метод алюминотермии. Процесс алюминотермии идет с большим выделением энергии, так как энтальпия образования оксида алюминия меньше энтальпий образования оксидов большинства других металлов. Например:



По величине теплового эффекта можно судить о характере протекания процесса. Так для оксидов марганца:

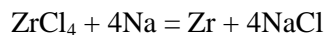
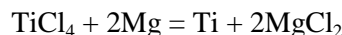


В пересчете на 1 моль атомов марганца тепловые эффекты первого, второго и третьего процессов соответственно составят: $\Delta_r H^0(298K,1) = -595,8 \text{ кДж}$, $\Delta_r H^0(298K,2) = -282,4 \text{ кДж}$ и $\Delta_r H^0(298K,3) = -173,6 \text{ кДж}$

Известно, что избыток выделяемого тепла может привести взрывному характеру реакции. Следовательно, реакция 1 будет носить неуправляемый, бурный характер. В реакции 3 выделяемого тепла недостаточно для поддержания процесса и для ее осуществления требуется подвод тепла. Только для реакции 2 количества выделяемого тепла достаточно для самопроизвольно управляемого процесса

получения марганца, поэтому в практике получения металлического марганца алюминотермическим способом оксид марганца (IV), обжигая, переводят в Mn_3O_4 и затем проводится восстановление Mn_3O_4 до Mn .

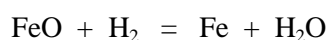
Титан, цирконий и гафний обычно получают путем восстановления их хлоридов магнием или натрием:



Однако метод металлотермии также не всегда обеспечивает достаточно высокую степень чистоты получаемого металла. Поэтому часто в качестве восстановителя используют водород.

4.2.3. Восстановление водородом.

Этот метод широко используют для получения железа, кобальта, никеля, молибдена, вольфрама и других металлов из их оксидов. Например, для процесса восстановления железа:



$$\Delta_f H^\circ (298K), \text{кДж/моль} \quad -264,8 \quad -241,8$$

$$S^\circ (298K), \text{Дж/моль K} \quad 60,8 \quad 130,5 \quad 27,1 \quad 188,7$$

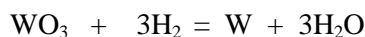
$$\Delta_r H^\circ (298K) = -241,8 - (-264,8) = 23 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298K) = 188,7 + 27,1 - 60,8 - 130,5 = 24,55 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^\circ (298K) = 23000 - 298 \cdot 24,55 = 15,68 \text{ кДж}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298K)}{\Delta_r S^\circ (298K)} = \frac{23 \cdot 1000}{24,55} = 937 \text{ K}$$

или процесса восстановления вольфрама:



$$\Delta_f H^\circ (298K), \text{кДж/моль} \quad -842,7 \quad -241,8$$

$$S^\circ (298K), \text{Дж/моль K} \quad 75,9 \quad 130,5 \quad 32,7 \quad 188,7$$

$$\Delta_r H^\circ (298K) = 3(-241,8) - (-842,7) = 117,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r G^\circ (298K) = 117,3 \cdot 1000 - 298 \cdot 131,4 = 78,14 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298K) = 3 \cdot 188,7 + 32,7 - 75,9 - 3 \cdot 130,5 = 131,4 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298K)}{\Delta_r S^\circ (298K)} = \frac{117,3 \cdot 1000}{131,4} = 862 \text{ K}$$

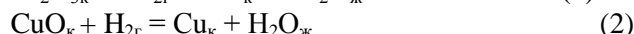
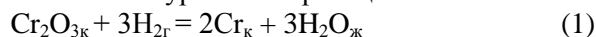
Эти и ряд других реакций восстановления оксидов металлов водородом являются эндотермическими ($\Delta_r H^\circ (298K) > 0$) и самопроизвольно не протекают ($\Delta_r G^\circ (298K) > 0$). Поэтому для получения металлов, согласно принципу Ле-Шателье, необходимо повышение температуры и отвод паров воды из зоны реакции.

Пример 1.

Какой из оксидов металлов Cr_2O_3 или CuO можно восстановить водородом до металла при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^\circ (298K)$ по $\Delta_r G^\circ (298K, B)$.

Решение:

Составляем уравнения реакций восстановления оксидов металлов водородом:



Рассчитываем изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ (298K)$ реакций, используя I следствие из закона Гесса. Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta_r G^\circ (298K, B)$ определяем из таблицы 5[1].

$$\Delta_r G^\circ (298K, 1) = 3\Delta_r G^\circ (298K, H_2O_{ж}) - \Delta_r G^\circ (298K, Cr_2O_3) = 3 \cdot (-237,3) - (-1050) = -338,1 \text{ кДж}$$

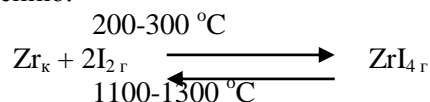
$$\Delta_r G^\circ (298K, 2) = \Delta_r G^\circ (298K, H_2O_{ж}) - \Delta_r G^\circ (298K, CuO) = (-237,3) - (-129,9) = -107,4 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta_r G^\circ (298K, 2) < 0$, а $\Delta_r G^\circ (298K, 1) > 0$, то возможно самопроизвольное протекание только реакции (2).

Ответ: возможно только восстановление оксида меди (II) CuO .

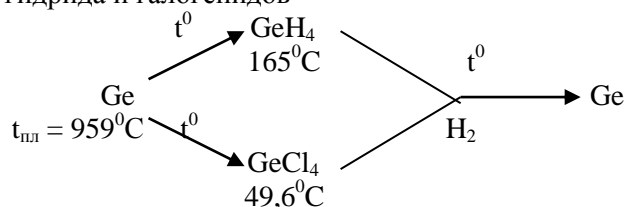
4.2.4. Термическая диссоциация.

Этот метод применяется для получения некоторых металлов высокой степени чистоты. Одним из способов термической диссоциации является метод транспортных реакций. Транспортными называют обратимые гетерогенные реакции, при протекании которых парообразное вещество способно переноситься из одной зоны реактора в другую при наличии между этими зонами разности температур или давлений. Примером метода транспортных реакций является иодидный способ очистки циркония и титана. Порошковый металл нагревают в вакуумированной ампуле до 200-300 °С вместе с кристаллами иода. При этом протекает обратимая реакция по уравнению:



Образовавшийся газообразный ZrI_4 разлагается затем на циркониевой проволоке, нагретой до 1100–1300 °С, причем чистый цирконий оседает на ней в виде кристаллов, а выделившийся иод реагирует с исходным металлом.

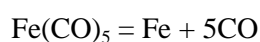
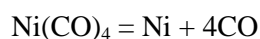
Аналогичным образом получают и германий, температура плавления которого выше, чем его гидрида и галогенидов



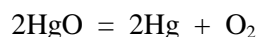
Преимущества метода транспортных реакций заключаются в стерильности всех операций, возможности очистки малых количеств материала, а также получении его в удобной для практических целей форме, например в виде пленок, пластинок или монокристаллов.

К недостаткам метода следует отнести малую скорость процесса, низкий выход продукта, а также невозможность глубокого разделения элементов-аналогов.

Метод термической диссоциации применяется также для получения никеля и железа высокой степени чистоты. Подлежащий очистке металл нагревают в присутствии оксида углерода, образующийся летучий карбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($t_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$) или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($t_{\text{кип.}} = 103^\circ\text{C}$) отгоняют. Затем карбонил нагревают до более высокой температуры; при этом он разлагается с выделением чистого металла



В ряде случаев для получения неактивных металлов используют метод термического разложения их оксидов. Температуры начала разложения их относительно не высоки. Это показано на примере оксидов ртути и серебра.

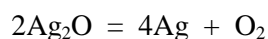


$\Delta_f H^\circ (298\text{K}), \text{кДж/моль}$	-90,9	0	0
$S^\circ (298\text{K}), \text{Дж/моль К}$	70,29	75,9	205

$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -2 \cdot (-90,9) = 181,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 2 \cdot 75,9 + 2 \cdot 70,29 = 216,22 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r H^\circ (298\text{K})} = \frac{181,0 \cdot 1000}{216,22} = 837 \text{ К}$$



$\Delta_f H^\circ (298\text{K}), \text{кДж/моль}$	-31,1	0	0
$S^\circ (298\text{K}), \text{кДж/моль}$	121,0	42,55	205

$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -2(-31,1) = 62,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 4 \cdot 42,55 + 205 - 121 = 133,2 \text{ Дж/К}$$

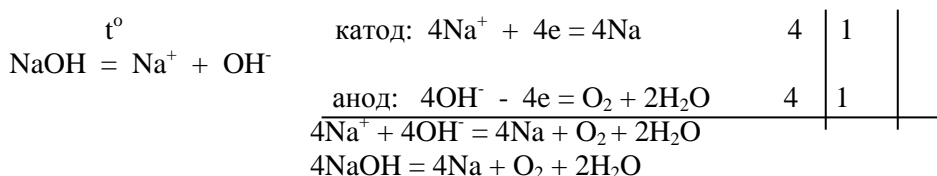
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r S^\circ (298\text{K})} = \frac{62,2 \cdot 1000}{133,2} = 467 \text{ K}$$

4.2.5. Электролиз расплавов и расплавов .

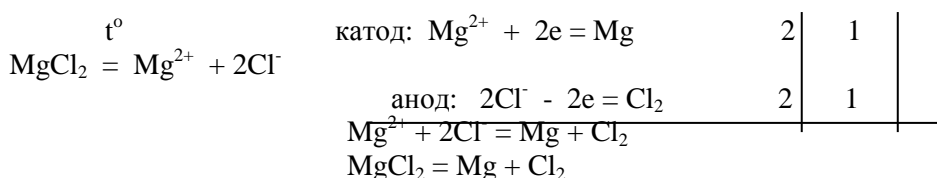
Электролиз расплавленных солей в современной металлургии является одним из важнейших способов производства ряда цветных металлов. Реакции восстановления в этом методе осуществляется самым сильным восстановителем – электрическим током. Особенно большое значение электролиз расплавленных солей имеет для металлургии легких металлов, где он является не только основным, но иногда и единственным способом их промышленного производства. Такие легкие металлы, как алюминий, магний, кальций, бериллий, литий, натрий и другие получают электролизом расплавленных солей, причем нередко в весьма больших масштабах (например, алюминий).

Будучи наиболее электроотрицательными элементами в ряду напряжений, легкие металлы не могут быть выделены электролизом водных растворов их солей. На катоде в этом случае выделяется водород и образуются лишь гидроксиды соответствующих металлов. Поэтому выделить легкие металлы в элементарном виде можно только из электролитов, не содержащих ионов водорода. Такими электролитами и являются расплавленные гидроксиды и соли.

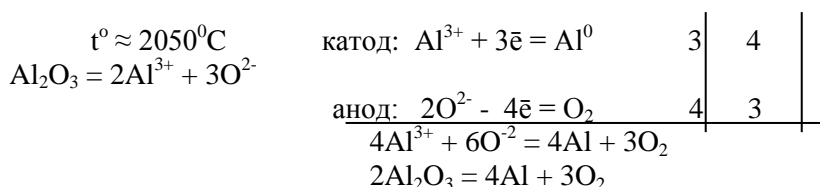
Литий, натрий и калий получают из расплавленных гидроксидов. Например, процесс электролиза расплава гидроксида натрия:



Бериллий, магний и щелочно-земельные металлы получают электролизом расплавов галогенидов, например:



Технический способ получения алюминия – электролиз его оксида, растворенного в расплавленном криолите ($\text{Na}_3 [\text{AlF}_6]$). Температура плавления Al_2O_3 высока, поэтому готовят состав, включающий 10% Al_2O_3 и 90% криолита. Это позволяет снизить температуру плавления Al_2O_3 до 95%. Упрощенная схема процесса электролиза имеет вид:



4.3. Гидрометаллургические методы.

Гидрометаллургия включает ряд методов извлечения металлов из руд в виде того или иного химического соединения путем обработки руд различными жидкостями (водными растворами кислот, щелочей, ртутью). Этот процесс называют выщелачиванием. В качестве восстановителя ионов металла, переведенных в раствор, используют электрический ток. Если его получают от внешнего источника, то такой способ восстановления называют электролизом (в настоящей работе не рассматривается). Если же от

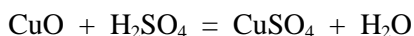
«внутреннего» источника тока (за счет окислительно-восстановительной реакции), то этот способ восстановления называют внутренним электролизом или цементацией.

Из полученных методом выщелачивания растворов, металлы могут быть выделены и химическими способами, например, методом цианидного выщелачивания. Так получают цинк, кадмий, медь и др.

4.3.1. Выщелачивание.

Возможность взаимодействия реагента с ценными минералами также определяется знаком изменения энергии Гиббса. Причем, чем больше убыль энергии Гиббса, тем больше вероятность протекания реакции растворения. Если же реакция сопровождается ростом энергии Гиббса, то реагент не будет выщелачивать интересующий нас компонент сырья. Для иллюстрации этих положений в табл. 3 приведены изменения энергии Гиббса в реакциях с наиболее распространенными растворителями. Из табл. 3 следует, что металлическая медь в присутствии кислорода легко растворяется в серной и соляной кислоте, в то время как без кислорода реакция не идет, так как сопровождается положительным изменением энергии Гиббса.

Подбор вида растворителя в каждом конкретном случае индивидуален. Например, если руда содержит медь в виде оксида, ее обрабатывают, кроме серной, растворами соляной, азотной кислот; если в виде сульфида – растворами солей трехвалентного железа:



Аналогично тому, как это сделано для меди, можно произвести термодинамическую оценку возможности реакции растворения для соединений других металлов и, если необходимо, для минералов пустой породы.

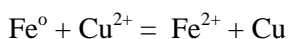
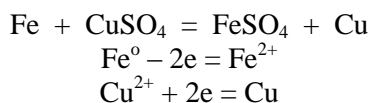
Таблица 3

Изменение энергии Гиббса процессов
растворения меди в кислотах.

Уравнение реакции	$\Delta_r G^\circ$ кДж/моль (298K)	Вероятность протекания реакции
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$	80,3	не протекает
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-156,5	легко протекает
$\text{Cu} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$	86,6	не протекает
$\text{Cu} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-150,6	легко протекает

4.3.2. Цементация.

Цементацией называется процесс вытеснения из раствора ионов одного металла другим, причем первый из них переходит из ионного состояния в металлическое, а второй – из металлического в ионное. Этот процесс возможен, если сопровождается уменьшением значения энергии Гиббса. Например, для реакции выделения меди из раствора сульфата меди:



Изменение энергии Гиббса данного окислительно-восстановительного процесса можно рассчитать по формуле:

$$\Delta rG^{\circ}(298K) = -ZF\varepsilon^{\circ}$$

Напряжение, возникающего при этом гальванического элемента равно:

$$\varepsilon^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{к}} - \varphi^{\circ}_{\text{а}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}$$

Тогда $\Delta rG^{\circ}(298K) = -2 \cdot 96500 \cdot 0,78 = -150,54 \text{ кДж}$

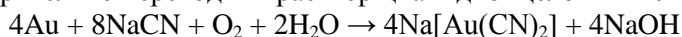
что свидетельствует о возможности его самопроизвольного протекания. Значения же константы равновесия этого процесса (K_c), рассчитанное по формуле:

$$\Delta rG^{\circ}(298K) = -2,3 RT \lg K_c, \quad \text{откуда}$$

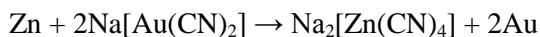
$$K_c = 10^{-\Delta rG(298K) / 2,3RT} = 10^{-(-150540) / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 10^{26}, \quad \text{что}$$

свидетельствует о необратимости его протекания.

Таким образом, аналогичным способом выделяют Ag и Au. Для этого данные металлы предварительно переводят в раствор цианидно-щелочным способом:



а затем выделяют более активными металлами:



$$\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$$

$$\varphi^{\circ}_{\text{Au}^{+} / \text{Zn}} = 1,7 \text{ В}$$

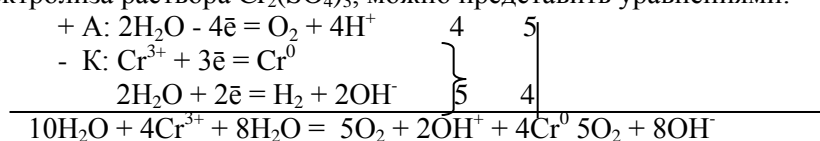
В принципе каждый более электроотрицательный металл ряда напряжений вытесняет из раствора ионы более электроположительного металла. На практике цементация осуществляется двумя способами:

- просачиванием раствора через слой порошка или стружки, вытесняющего металла, иногда перемешанного с инертным наполнителем и;
- перемешиванием порошка цементирующего металла с раствором в аппаратах с тем или иным способом перемешивания.

4.3.3. Электролиз растворов

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец, хром и другие металлы.

В этих процессах используют нерастворимые аноды. На катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают при физической и химической обработке руд. Например, процесс электролиза раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, можно представить уравнениями:



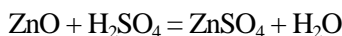
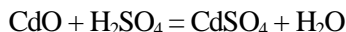
Как видно, одновременно на катоде образуется и водород, который частично поглощается образующимся хромом, в результате чего металл становится пористым. Этот недостаток, а также лишний расход электроэнергии на получение водорода компенсируется тем, что после удаления водорода нагреванием хром переходит в другую модификацию, обладающую большой твердостью. В других случаях благоприятным является высокое перенапряжение выделения водорода. В частности, если сернокислый раствор не содержит примесей, снижающих перенапряжение, то из него удастся осадить цинк ($\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$) без заметного выделения водорода. Если же металл еще более электроотрицателен, как например, (скандий $\varphi^{\circ}_{\text{Sc}^{3+} / \text{Sc}} = -2,08 \text{ В}$), алюминий ($\varphi^{\circ}_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}} = -1,67 \text{ В}$) и др. то применяется более сложный способ электролиза расплава.

Пример 2. Составить схему получения металлического кадмия из смеси оксидов CdO и ZnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать серную кислоту, в качестве восстановителя - оксид углерода (II). Написать уравнения протекающих реакций.

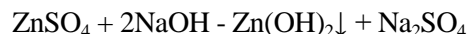
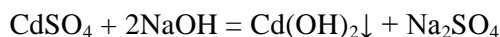
РЕШЕНИЕ:

Составляем схему разделения оксидов и записываем уравнения реакций по операциям:

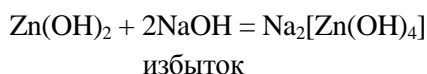
1. Растворение оксидов кадмия и цинка в H_2SO_4 :



2. Осаждение гидроксидов кадмия и цинка гидроксидом натрия при стехиометрическом соотношении солей и гидроксида натрия:



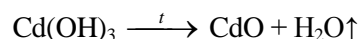
3. Растворение амфотерного гидроксида цинка в избытке щелочи:



В раствор переходит гидроксид цинка, в осадке остается гидроксид кадмия

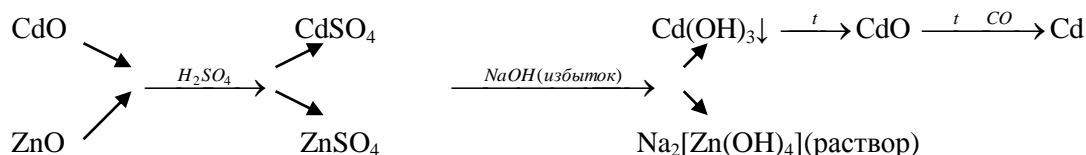
4. Отделение осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ от раствора фильтрацией.

5. Разложение осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ нагреванием:



6. Восстановление CdO оксидом углерода (II) при нагревании: $\text{CdO} + \text{CO} \xrightarrow{t} \text{Cd} + \text{CO}_2$

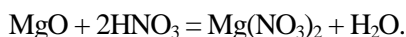
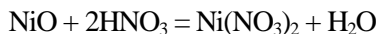
Общая схема получения металлического кадмия из смеси оксидов будет иметь вид:



Пример 3. Составить схему получения металлического никеля из смеси оксидов NiO и MgO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать азотную кислоту. Никель из раствора выделить методом электролиза. Написать уравнения реакций и составить схему электролиза.

РЕШЕНИЕ:

Составляем уравнения реакций растворения оксидов никеля и магния в азотной кислоте:



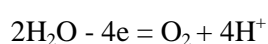
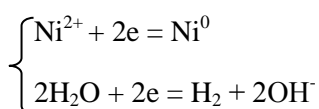
Составляем схему электролиза полученного раствора солей с инертным анодом. В соответствии с таблицей 1 и 2 (см. электролиз) схема электролиза будет иметь вид:

K (-)

A (+)

Mg^{2+}

NO_3^-

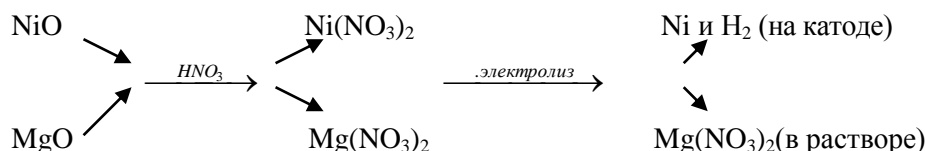


На катоде выделяется Ni и H₂.

На аноде выделяется O₂.

В растворе остается Mg(NO₃)₂

Общая схема получения металлического никеля из смеси оксидов будет иметь вид:



4.3.4. Хроматография. Экстракция.

В металлургии методом экстракции и хроматографии выделяют лантаноиды - редкоземельные элементы. Добыча лантаноидов из руд представляет собой сложную задачу, так как, во-первых, это рассеянные элементы, и, во-вторых, в природе они обычно встречаются совместно, при этом их разделение затруднено большим химическим сходством.

В настоящее время лантаноиды разделяют посредством ионнообменной хроматографии - физико-химического метода, основанного на различной скорости вымывания катионов, адсорбированных на активной поверхности, путем перевода их в растворимые комплексы.

Иногда для этой цели применяется экстракция - селективное извлечение отдельных компонентов из раствора растворителем, не смешивающимся с исходным.

5. Методы очистки.

Среди металлургических процессов различают первичные (выплавка из руд передельных сортов, например, чугуна, черновой меди); вторичные (дающие чистый металл путем окисления примесей, находящихся в передельных сортах и удаления их в виде шлаков) и рафинирование (дающее металлы большой степени чистоты (~ 99,99 – 99,999 %) путем иногда очень сложной доочистки металлов, полученных при вторичных процессах).

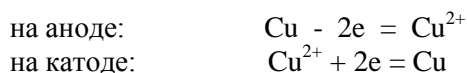
Рафинирование осуществляют различными приемами: дистилляцией; возгонкой (применяемой для олова, сурьмы, цинка, кадмия, ртути); электролизом; переводом в карбонильные соединения с последующим термическим их разложением (например, для никеля) и др. Рассмотрим важнейшие из них.

5.1. Электролитическое рафинирование.

Для его осуществления электрический ток соответствующей силы и напряжения пропускают через раствор соли данного металла, причем с анодом источника тока соединяют пластины очищаемого металла, а с катодом – тонкие пластины чистого металла. В результате металл анода растворяется, переходя в раствор в виде ионов, которые, разряжаясь на катоде, оседают на нем, образуя слой металла высокой чистоты.

Так, например, рафинируют медь.

Процессы



часть примесей, содержащихся в металле анода, образуют шлак, другая (более электроотрицательные элементы) накапливается в растворе. Анодный шлак идет на переработку для извлечения золота, серебра, селена, теллура, что в значительной степени оправдывает большие затраты электроэнергии на рафинирование меди. На катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} . Содержание меди в катодной меди достигает 99,98%, а в особых условиях - 99,995%.

5.2. Перегонка металлов в вакууме.

Этот метод основан на том, что очищаемый металл обладает большей летучестью, чем примеси. В условиях высокой температуры и низкого давления металл отгоняется от примесей. Та, например, очищают магний от алюминия и получают магний чистой 99,9% при однократной сублимации. Температура возгонки магния может быть рассчитана по значениям $\Delta_r H^\circ(298\text{K})$ и $\Delta_r S^\circ(298\text{K})$ процесса:

	$\text{Mg}_\text{к} \rightleftharpoons \text{Mg}_\text{г}$	
$\Delta_f H^\circ(298\text{K}), \text{кДж/моль:}$		111,88
$S^\circ(298\text{K}), \text{Дж/моль}\cdot\text{K:}$	32,7	148,53

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 111,88 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 148,53 - 32,7 = 115,83 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ(298\text{K})}{\Delta_r S^\circ(298\text{K})} = \frac{111,88 \cdot 1000}{115,83} = 1380\text{K}$$

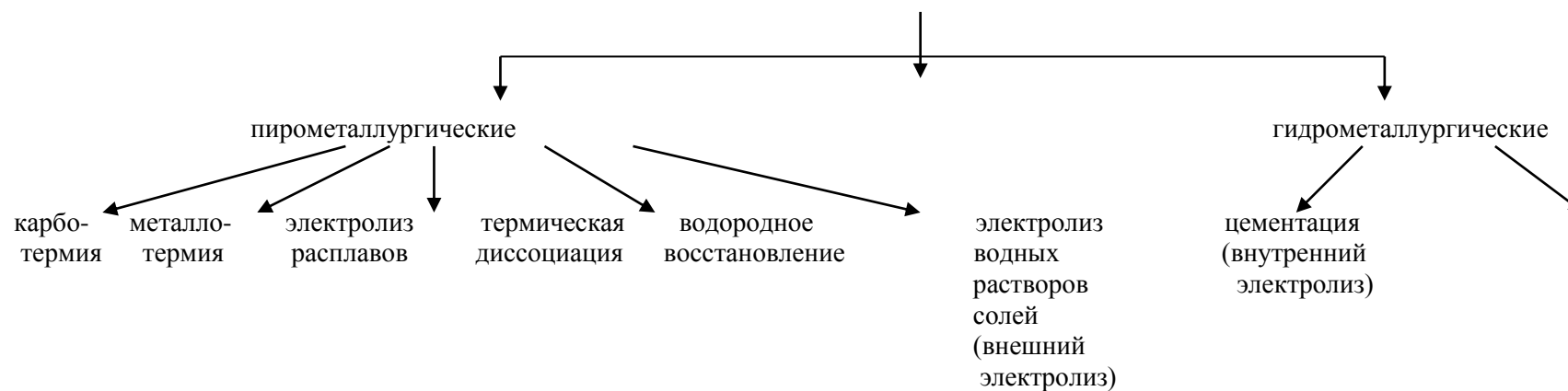
Температура возгонки алюминия, рассчитанная аналогичным образом, составляет 2773K. Этим методом очищают свинец ($t_{\text{кип.}} = 1740^\circ\text{C}$) от цинка ($t_{\text{кип.}} = 907\text{K}$), примеси которого после произведения очистки снижаются до сотых долей процента вместо 2-3 % до очистки.

5.3. Зонная плавка.

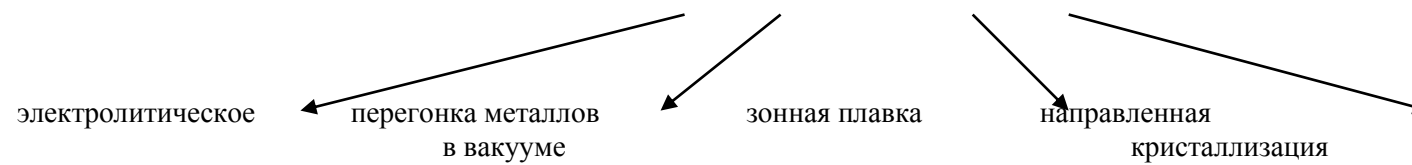
В основе этого метода лежит то, что при частичной кристаллизации расплавленного металла примеси распределяются между кристаллами и расплавом неравномерно. Обычно они концентрируются в жидкой фазе. Если же степень очищаемого металла (или полупроводника) нагреть до плавления с одного конца, а затем зону нагрева медленно перемещать к другому его концу, то вместе с перемещающейся зоной плавления перемещаются и примеси. Процесс зонной плавки повторяют для одного образца несколько раз. Так и получают чистые германий, кремний, висмут, сурьму, индий, олово, свинец, цинк, алюминий и др.

Блок-схема

Способы получения металлов



Способы очистки металлов



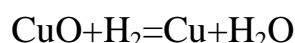
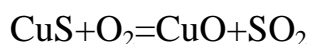
Химические свойства металлов (Cu, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir)

Медь, серебро, золото находятся в одной подгруппе IB, поэтому их химические свойства будут рассматриваться вместе.

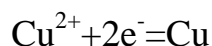
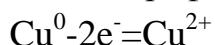
У элементов IB-группы реализуются степени окисления +1, +2 и +3. Для меди наиболее характерны соединения со степенями окисления +1 и +2, для золота +1 и +3, а для серебра +1. Все они обладают ярко выраженной склонностью к комплексообразованию. Серебро несколько выпадает из этого ряда элементов не только по степени окисления. Даже в форме простого вещества серебро отличается от меди и золота (цвет, температура плавления, энергия атомизации и т. д.). Эта вторичная периодичность элементов IB-группы еще ярче проявляется в их металлехимии.

Природные соединения и получение металлов. Все элементы IB-группы относятся к сравнительно мало распространенным в земной коре. Медь чаще встречается в форме сульфидов (Cu_2S — медный блеск; CuFeS_2 — медный колчедан) и кислородсодержащих соединений [Cu_2O — куприт, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — малахит]. Кроме аргентита Ag_2S серебро содержится в полиметаллических рудах. Для золота известен минерал кавалерит (AuTe_2), но обычно оно находится в самородном состоянии.

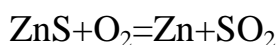
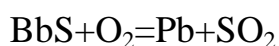
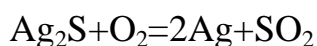
Медь получают пирометаллургическим восстановлением окисленных сульфидных концентратов. Выделяющейся при обжиге сульфидов диоксид серы SO_2 идет на производство серной кислоты. Восстановленную черновую медь очищают электрохимическим рафинированием. Из анодного шлама извлекают благородные металлы, селен, теллур и др.

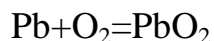
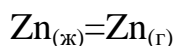


Электрохимическое рафинирование:

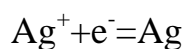
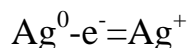


В целом в производстве меди намечаются контуры безотходной технологии. Серебро получают при переработке полиметаллических (серебряно-свинцово-цинковых) сульфидных руд. После окислительного обжига концентрата плавку ведут так, что серебром обогащается расплав цинка. В дальнейшем цинк отгоняют, примесь свинца окисляют, а черновое серебро подвергают электрохимическому рафинированию.

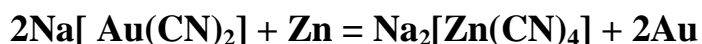




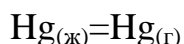
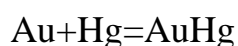
Электрохимическое рафинирование:



При цианидном способе добычи золота сначала золотоносную породу отмывают водой, затем обрабатывают раствором NaCN на воздухе. При этом золото образует комплекс $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, из которого его осаждают цинком:



Этим способом можно выделять и серебро из бедных руд. При ртутном способе золотоносную породу обрабатывают ртутью с целью получения амальгамы золота. Затем ртуть отгоняется и остается металлическое золото.



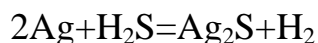
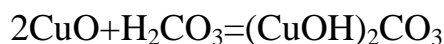
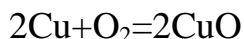
Физические и химические свойства. Медь и золото в отличие от большинства металлов обладают ярко выраженной цветностью. Медь красного, а золото желтого цвета. Серебро не имеет яркой окраски; оно, как и многие металлы, серебристо-белого цвета. Это обусловлено хорошо выраженной отражательной способностью этих металлов. Ниже для сравнения приводим некоторые константы представителей IV-группы:

	Cu	Ag	Au
Содержание в земной коре, масс. доли, %	3×10^{-3}	6×10^{-6}	4×10^{-8}
Валентная электронная конфигурация	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^1$	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^1$
Атомный радиус, нм	0,128	0,144	0,144
Ионный радиус, нм	0,098	0,113	0,137
Потенциал ионизации, В I: $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{e}^-$	7,726	7,576	9,226
ОЭО	2,0	1,9	2,3
Температура плавления, °С	1083	960,5	1063
Температура кипения, °С	2600	2212	2947
Плотность, г/см ³	8,96	10,5	19,3
$E^\circ(\text{Э}_{\text{p-p}}^+/\text{Э})$, В	0,521	0,799	1,691
$E^\circ(\text{Э}_{\text{p-p}}^{2+}/\text{Э})$, В	0,337	—	—
$E^\circ(\text{Э}_{\text{p-p}}^{3+}/\text{Э})$, В	—	—	1,50

Следует обратить внимание на немонотонность изменения многих констант при переходе от меди, к золоту. Для серебра наблюдаются заниженные (по сравнению с медью и золотом) значения температур плавления и кипения, энергии атомизации и первого ионизационного потенциала. В то же

время серебро обладает наивысшими (среди металлов одинаковой чистоты) теплопроводностью и электрической проводимостью.

На воздухе медь покрывается рыхлым слоем основных карбонатов, серебро чернеет (Ag_2S) от наличия сероводорода, в то время как золото не изменяется. Химическая активность элементов в подгруппе меди сверху вниз падает. Об этом свидетельствуют также закономерно возрастающие положительные значения стандартных электродных потенциалов.



Характеристические соединения. Характеристические оксиды Э2О известны для всех элементов. Cu_2O получают прямым взаимодействием меди с кислородом, Ag_2O и Au_2O — осторожным нагреванием соответствующих гидроксидов. Cu_2O плавится без разложения при 1235°C . Ag_2O и Au_2O при нагревании до 200°C распадаются на компоненты.

Из гидроксидов ЭОН устойчив AgOH , два других распадаются на воду и $\text{Э}_2\text{O}$. Гидроксид серебра — амфолит с сильнее выраженными основными свойствами. Так, $pK_{\text{осн}}^* = 3,6$, а $pK_{\text{кисл}}^* = 11,4$. Поскольку для элементов подгруппы меди в образовании химических связей, помимо ns^1 -электронов принимают участие сравнительно близкие по энергии электроны $(n-1)d$ -оболочки, они проявляют степени окисления выше характеристической. Из оксидов в степени окисления +2 и +3 устойчивы CuO и Au_2O_3 . Первый получается непосредственным взаимодействием компонентов, а второй — осторожным обезвоживанием $\text{Au}(\text{OH})_3$. Гидроксиды $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$ получают действием щелочи на растворимые соли Cu^{2+} и Au^{3+} . Гидроксиды $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$ амфотерны:



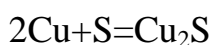
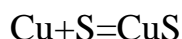
Известен оксид черного цвета AgO (Ag_2O — темно-бурого), который разлагается при 100°C ($\Delta H_{f,298}^\circ = -13,4$ кДж/моль), при действии серной кислоты образует Ag_2SO_4 и выделяет кислород. Анодное окисление AgO , растворенного в HClO_4 , ведет к образованию Ag_2O_3 , который моментально разлагается при выделении из раствора. Таким образом, бинарные соединения в степенях окисления +2 и +3 для серебра не стабильны. Действием пероксида водорода на сильнощелочной раствор растворимой соли Cu^{2+} получают гранатово-красный порошок Cu_2O_3 . Он выделяет кислород уже при 100°C и является сильнейшим окислителем, например, окисляет соляную кислоту до хлора.

Моногалогениды характерны прежде всего для серебра, так как только серебро показывает устойчивую степень окисления +1. Для серебра хорошо известны все моногалогениды, плавящиеся без разложения. В то же время для

золота моногалогениды почти не характерны. Так, монофторид золота неизвестен, а остальные неустойчивы, даже монохлорид. А энтальпия образования AuI равна +4,0 кДж/моль. Галогениды меди занимают промежуточное положение, монофторид также не существует. Из галогенидов меди в степени окисления +2 наиболее устойчив CuF_2 , а иодид не получен. Для золота известны все галогениды в степени окисления +3. Все они при нагревании распадаются: $\text{Au}\Gamma_3 = \text{Au}\Gamma + \Gamma_2$

Соединения с другими неметаллами. Для меди получен неустойчивый гидрид CuH , который разлагается при комнатной температуре ($(\Delta H_{f,298}^\circ = +21$ кДж/моль). Серебро и золото с водородом не взаимодействуют.

Прямым синтезом из элементов получают сульфиды Cu_2S и CuS .



Оба соединения распространены в природе. При нагревании в вакууме CuS распадается на Cu_2S и серу. Медь образует с селеном и теллуром целый ряд соединений, из которых наиболее устойчивы Cu_2Se ($T_{\text{пл}} = 1113^\circ\text{C}$) и Cu_2Te ($T_{\text{пл}} = 855^\circ\text{C}$). Осаждением из водных растворов растворимых солей Cu^{2+} может быть выделен CuSe . Известны все халькогениды серебра: Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te . Непрямым синтезом получен сульфид AgS , устойчивый при комнатной температуре. Непосредственно с серой золото не взаимодействует. Действием сероводорода на раствор $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ получают Au_2S . При реакции сухого $\text{Li}[\text{AuCl}_4]$ с H_2S образуется Au_2S_3 . Сульфиды золота разлагаются при температуре около 200°C . Известен Au_2Se_3 , а с теллуром золото образует соединение AuTe_2 , встречающееся в природе.

С пниктогенами только медь образует устойчивые соединения. Нитрид Cu_3N получается при пропускании аммиака над нагретой медью. С фосфором медь образует два конгруэнтно плавящихся соединения Cu_3P и CuP_2 , из которых первое обладает металлической проводимостью. Сплавлением компонентов получают Cu_3As и Cu_5As_2 . Серебро, как и медь, непосредственно не взаимодействует с азотом. Взрывчатый Ag_3N получен косвенным путем. Нитриды для золота неизвестны. Длительным нагреванием золота с фосфором в ампулах получен Au_2P_3 . С мышьяком золото химически не реагирует, а образует эвтектику.

Для элементов IV-группы получены карбиды состава $\text{Э}_2\text{C}_2$ (как и в случае щелочных металлов), взрывающиеся при нагревании.

Комплексные соединения. Одним из основных свойств элементов IV-группы в любых степенях окисления является способность образовывать комплексные соединения. Большинство растворимых соединений меди, серебра и золота являются комплексными соединениями. Комплексообразовательная способность элементов IV- группы объясняется дефектностью $(n-1)d$ -оболочек (при степенях окисления больше +1), а также π -связыванием спаренных электронов тех же орбиталей с лигандами. Поскольку последний фактор играет

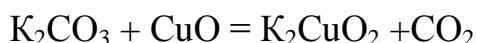
доминирующую роль, при переходе от меди к золоту комплексообразовательная способность возрастает вследствие лабильности d-электронных пар у более тяжелых элементов.

Из ацидокомплексов Э (+1) наиболее устойчивы цианидные. Так, для $[\text{CuCl}_2]^-$ pK 5,96, а для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ pK 16,0. Как указывалось выше, у более тяжелых элементов возрастает устойчивость однотипных комплексов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (pK 21,1), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (pK 38,3). Из комплексов Ag^+ практически важен $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, который образуется при закреплении фотоматериалов тиосульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При этом неразложившийся под действием света AgBr связывается в прочный комплекс и переходит в раствор:



Аквакомплексы катионов металлов подгруппы меди нестойки. Для $\text{Cu}(+1)$ и $\text{Ag}(+1)$ гораздо устойчивее аммиакаты. Как и следовало ожидать, с увеличением числа лигандов растет прочность комплекса: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ характеризуется pK 3,2, а $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ pK 7,0.

Золото в степени окисления +2 не образует комплексов. Серебро, для которого бинарные соединения $\text{Ag}(+2)$ малостойки, образует более устойчивые фторокомплексы $[\text{AgF}_3]^-$ и $[\text{AgF}_4]^{2-}$. Производные $\text{Cu}(+2)$ в равной мере характерны и для соединений первого порядка и для комплексов. Хорошо известны голубые аквакомплексы в водных растворах $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ и кристаллический медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который является примером сверхкомплексного соединения. Устойчивый аммиакат характеризуется к. ч. 4 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, pK 12,7), а $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ можно получить только в жидком аммиаке. Из комплексных анионов $\text{Cu}(+2)$ отметим гидроксиокомплекс $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (pK 16,1) синего цвета, благодаря образованию которого $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в концентрированных растворах щелочей. Купраты состава K_2CuO_2 не существуют в растворах. В твердом состоянии их можно синтезировать спеканием оксидов (или солей) щелочного металла и CuO :



Для $\text{Au}(+3)$ характерны очень устойчивые цианидный $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ (pK 56,0) и роданидный $[\text{Au}(\text{CNS})_4]^-$ (pK 42,0) комплексы. Устойчивость этих комплексов определяется наложением двух факторов: увеличением степени окисления комплексообразователя и мощным кристаллическим полем лигандов CN^- и CNS^- , которыми и открывается спектрохимический ряд. В химической практике важны и гидрокси- и хлорокомплексы $\text{Au}(+3)$. $\text{Au}(\text{OH})_3$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко растворяется в щелочах с образованием $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Объясняется это большей прочностью последнего по сравнению с $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ и более кислым характером $\text{Au}(\text{OH})_3$, чем $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При растворении золота в царской водке образуется не AuCl_3 , а стойкий комплекс $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (pK 21,3) — золотохлористоводородная кислота:



Медь и серебро в степени окисления +3 значительно стабилизируются за счет комплексообразования. Для меди известен светло-зеленый

высокоспиновый октаэдрический комплекс $[\text{CuF}_6]^{3-}$, а серебро образует квадратный комплекс $[\text{AgF}_4]^-$, в котором в качестве внешнесферных катионов функционируют элементы подгруппы калия. Все эти соединения являются сильными окислителями.

Металлохимия. Роль и значение элементов подгруппы меди в металлохимии трудно переоценить. Достаточно сказать, что впервые соединения Курнакова были открыты в системе Cu—Au , фазы Лавеса — в системе Cu—Mg , а электронные соединения Юм-Розери изучены в системе Cu—Zn . Ниже приведена характеристика взаимодействия этих металлов друг с другом:

Система	Cu-Ag	Cu-Au	Ag-Au
Характер взаимодействия	Ограниченные твёрдые растворы с эвтектикой	Непрерывные твёрдые растворы	Непрерывные твёрдые растворы

Обращает на себя внимание тот факт, что расположенные друг под другом в периодической системе медь и серебро образуют ограниченные твердые растворы. В то же время медь с золотом дает непрерывные растворы. По способности давать непрерывные твердые растворы с другими переходными металлами серебро также отличается (плюс — образуется, а минус — не образуется):

	Mn	Ni	Pd	Pt
Медь	+	+	+	+
Серебро	-	-	+	-
Золото	-	+	+	+

Зато по склонности образовывать ограниченные твердые растворы типа латуни серебро стоит на первом месте:

	Li	Zn	Cd	Al	Ga	In	Sn	Pb
Медь	-	+	-	+	+	+	+	-
Серебро	+	+	+	+	+	+	+	+
Золото	-	+	-	-	-	-	-	-

По способности образовывать металлиды с другими металлами системы Д. И. Менделеева выделяются медь и золото. Эти металлы образуют с другими элементами, как правило, по несколько конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся металлидов. Таким образом, и по металлохимическим свойствам в подгруппе IV обнаруживается четкая вторичная периодичность. В то же время все обсуждаемые металлы не образуют фаз внедрения из-за полной заселенности $(n-1)d$ -орбиталей.

Платиновые металлы

Для платиновых металлов в соединениях характерны практически все степени окисления от 0 до +8.

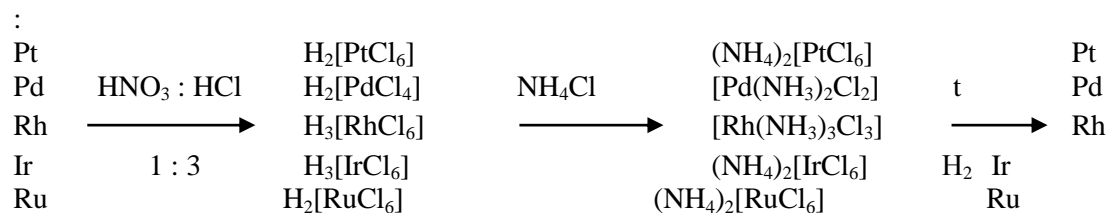
Природные соединения, получение и аффинаж платиновых металлов. Все платиновые металлы относятся к редким элементам. Их содержание в земной коре невелико и оценивается в 10^{-6} — 10^{-7} масс. долей, %. Платиноиды обычно встречаются вместе и, как правило, в самородном состоянии, а также в виде примесей в железных, хромовых, никелевых и медных рудах. Они являются рассеянными элементами и собственные минералы для них малохарактерны. В основном платиноиды ассоциированы с сульфидно-арсенидными, реже — с оксидными рудами.

Выделение, разделение и очистка (аффинаж) платиновых металлов представляет собой одну из сложнейших задач препаративной неорганической химии. Исходные руды подвергают обогащению (флотация) и из полученных концентратов выплавляют медь и никель.

В горных породах чаще всего, кроме соединений металлов, содержатся примеси — “пустая порода”. Поэтому руду предварительно обогащают, т. е. освобождают по возможности от пустой породы. Важнейшим методом обогащения руд является флотация. Этот метод основан на том, что измельченные частицы руды, покрыты тонким слоем флотореагента (органические кислоты: керосин, олеиновая кислота, сосновое масло и т.д.), не смачиваются водой и прилипают к пузырькам воздуха, пропускаемого через водную взвесь измельченной руды. Минерал руды вместе с образующейся пеной поднимается вверх, а пустая порода (например, SiO_2), частицы которого хорошо смачиваются водой, оседает на дно.

Другим методом обогащения руд является аффинаж, который необходим в случаях сложной очистки платиновых металлов от примесей и отделения их друг от друга. Например, при электролитическом рафинировании никеля и меди образуется анодный шлам, содержащий металлы Pt-группы.

Процесс аффинажа включает несколько стадий: обработку шлама “царской водкой”, раствором хлорида аммония, в результате чего металлы Pt-группы переходят в состав комплексных солей, которые затем прокаливают в атмосфере водорода с выделением металлов:



В отличие от указанных металлов, осмий остается в шламе, который затем сплавляют с пероксидом бария и выделяют оксид осмия (VIII).

Кроме флотации и аффинажа для обогащения руд применяются методы электрической или магнитной сепарации, разделение по плотности и др. В ряду случаев целесообразно использование химических методов обогащения руд. Так, сульфидные руды предварительно подвергают окислительному обжигу:

$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$, а карбонатные руды прокаливают:



Обогащенная тем или иным способом руда (концентрат) далее подвергается процессам восстановления. Промышленные способы получения металлов можно разделить на две группы: пирометаллургические и гидрометаллургические.

При электролитическом рафинировании никеля в анодных шламах концентрируются платиновые металлы, а при рафинировании меди, кроме того, серебро и золото. Шламы растворяют в царской водке. При этом все платиноиды, кроме осмия, переходят в раствор в виде комплексных хлорометаллических кислот ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ и т. п.), а осмий в виде нерастворимого OsO_4 остается в осадке. Далее платину осаждают хлоридом аммония в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а затем последовательно выделяют остальные платиноиды. Из маточного раствора упариванием в присутствии HNO_3 выделяют хлороиридат $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. После осаждения платины и иридия из раствора, подкисленного серной кислотой, выделяют палладий, рутений и родий в виде металлов путем восстановления цинком. При этом выделяются и остатки платины и иридия.

Простые вещества. Физические и химические свойства. В компактном состоянии все платиноиды представляют собой серебристо белые металлы, по внешнему виду напоминающие серебро. Эти металлы мономорфны и образуют плотноупакованные кристаллические структуры с к. ч. 12. При этом элементы первой вертикальной диады (Ru, Os) кристаллизуются в ГПУ-структуре, а остальные формируют ГЦК-решетку. Они характеризуются очень малыми атомными объемами и, следовательно, высокими значениями плотности. При этом первая триада с относительно невысокими атомными массами и плотностями, близкими к плотности ртути, относится к так называемым легким платиноидам. Металлы второй триады называют тяжелыми платиноидами. Они являются самыми тяжелыми из всех металлов.

Металлы семейства платины тугоплавки. В горизонтальных триадах температуры плавления уменьшаются, что связано с уменьшением числа неспаренных электронов на $(n-1)d$ -оболочках и уменьшением ковалентного вклада в химическую связь в кристаллах. Однако тяжелые платиноиды имеют более высокие температуры плавления, чем легкие, что указывает на большую прочность межатомных связей в кристаллах.

При малом содержании примесей платиновые металлы обладают высокой пластичностью. Наиболее пластичны металлы последней вертикальной диады (палладий и платина), примыкающие к элементам IV-группы — серебру и золоту.

В химическом отношении платиноиды принадлежат к благородным металлам и в ряду напряжений располагаются правее водорода. Однако их нормальные электродные потенциалы определить трудно в силу ярко выраженной склонности к комплексообразованию. Известные значения

электродных потенциалов приведены выше. Все платиновые металлы в компактном состоянии устойчивы по отношению к неокисляющим минеральным кислотам. Не действует на них и горячая азотная кислота (кроме палладия) и даже царская водка (кроме платины). В противоположность этому устойчивость платиноидов к щелочам сравнительно невелика. Все они взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей (кислород воздуха, KNO_3 и др.), переходя в растворимые соединения.



Платиноиды различаются по отношению к кислороду (в обычных условиях и при нагревании). Элементы первой диады (Ru, Os) сравнительно легко окисляются кислородом, особенно при нагревании. При сильном нагревании с кислородом реагируют также Rh и Ir (вторая диада). Сродство к кислороду у элементов третьей диады (Pd, Pt) наименьшее. Они практически не окисляются даже при нагревании, поскольку термическая стабильность оксидов платины и палладия невысока. Таким образом, отношение платиноидов к кислороду уже позволяет наметить разделение их на три вертикальные диады.

реакционная способность платиновых металлов по отношению к неметаллам при обычных условиях выражена слабо. Даже при нагревании они не реагируют с азотом, галогены лишь вызывают их повышенную коррозию, водород с платиновыми металлами химически не взаимодействует и мало растворяется. Резким исключением является палладий, способный поглощать значительные количества водорода (1 объем Pd поглощает до 900 объемов H_2 при комнатной температуре). При сильном нагревании платиновые металлы способны вступать во взаимодействие с халькогенами. Однако при этом образуются металлоподобные соединения, не подчиняющиеся правилам формальной валентности. Они образуют соединения также с бором, кремнием. Углерод с платиновыми металлами соединений не образует, но при повышенных температурах способен растворяться в них в значительных количествах.

3. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА

1. Основные классы неорганических соединений:

Оксиды: классификация, номенклатура, свойства.

Кислоты: классификация, номенклатура, свойства.

Основания: классификация, номенклатура, свойства.

Соли: классификация, номенклатура, свойства.

2. Растворы. Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; моляльность.

3. Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.

4. Коллоидные растворы.

5. Поверхностные явления.

6. Фазовые равновесия.

7. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
8. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
9. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
10. Химическое равновесие. Выражение константы равновесия для гомогенных и гетерогенных систем. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
11. Принцип Ле Шателье.
12. Реакции окисления-восстановления. Типичные окислители и восстановители.
13. Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
14. Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
15. Химическая коррозия металлов.
16. Электрохимическая коррозия металлов.
17. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный).
18. Методы защиты металлов от коррозии.
19. Электролиз расплавов и растворов. Поляризация электродов. Потенциал разложения. Перенапряжение.
20. Последовательность электродных процессов на аноде и катоде при электролизе растворов. Схемы электролиза растворов с инертными электродами и растворимым анодом.
21. Законы Фарадея. Выход по току.
22. Общие свойства металлов. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами.
23. Способы получения металлов. Пирометаллургические процессы.
24. Способы получения металлов. Гидро- и электрометаллургические процессы.
25. Комплексные соединения, их строение и классификация.
26. Номенклатура и диссоциация комплексных соединений в растворах.

4.ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

4.1. Классы неорганических соединений

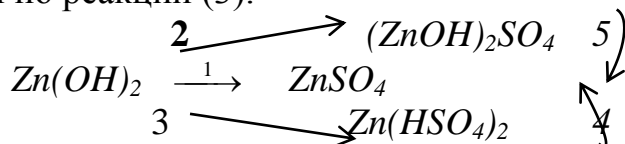
1

- А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 FeO , CsOH , H_2CO_3 , NiSO_4 , KHS , $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$
2. Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди (II).
1. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кальция (26 г) и оксид кальция, если после прокаливании этой смеси полученный

продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 110 г ортофосфата кальция. Составить уравнения реакций.

2

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



2. В) Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot nH_2O$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,74 до 0,36 г. Определить объем (cm^3) выделившейся парообразной воды при $180^\circ C$ и давлении 98,5 кПа.

3

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

BeO , $Ni(OH)_2$, H_3PO_4 , $Fe(NO_3)_3$, $Co(HSO_3)_2$, $CrOHCl_2$

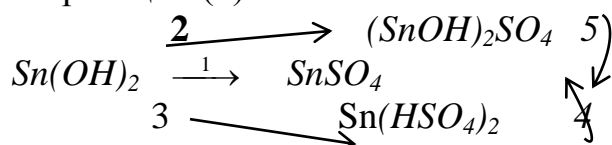
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.

3. В) При взаимодействии 1,4 г технического карбоната натрия с HCl выделилось $300 cm^3$ CO_2 , собранного над водным раствором $NaHCO_3$ и измеренного при температуре 293 К и давлении 747 мм рт.ст. Давление паров воды при 293 К равно 17,54 мм рт.ст. Определить содержание Na_2CO_3 в техническом карбонате натрия в процентах.

4

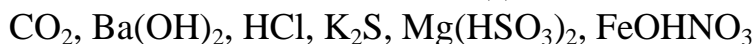
А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



4. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат стронция (66 г) и оксид стронция, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 300 г ортофосфата стронция. Составить уравнения реакций.

5

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



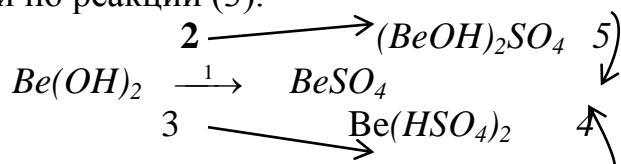
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид кальция, гидроксид кобальта (II), ортофосфат никеля (II), гидрокарбонат стронция.

5. В) Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 1,4 до 0,9 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 200°C и давлении 95,6 кПа.

6

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



6. В) При взаимодействии 1,3 г технического карбоната магния с HCl выделилось 350 см^3 CO_2 , собранного надводным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 298 К и давлении 763,76 мм рт.ст. Давление паров воды при 298 К равно 23,76 мм рт.ст. Определить содержание MgCO_3 в техническом карбонате магния в процентах.

7

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



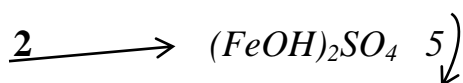
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).

7. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат цинка (40 г) и оксид цинка, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 200 г ортофосфата цинка. Составить уравнения реакций.

8

А. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).





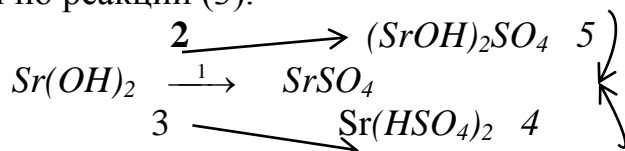
8. В) Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,76 до 0,6 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 99,2 кПа.

9

- А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CrO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HPO_3 , MnCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
 2. Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид хрома (III), гидросульфат бария.
9. В) При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось $400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$, собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 283 К и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 К равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание BaCO_3 в техническом карбонате бария в процентах.

10

- А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



10. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кадмия (12 г) и оксид кадмия, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 41 г ортофосфата кадмия. Составить уравнения реакций.

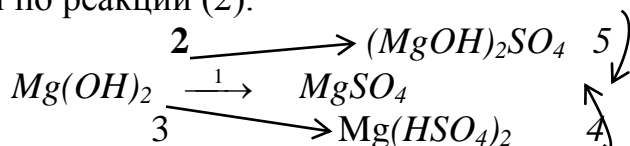
11

- А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cr_2O_3 , AgOH , HF , NiS , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, LiHCO_3
 2) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид азота (V), гидроксид никеля (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксоалюминия.
11. В) Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 1,62 г до 0,88

г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 165°C и давлении 96,5 кПа.

12

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



12. В) При взаимодействии 2,8 г технического карбоната стронция с HCl выделилось 450 см^3 CO_2 , собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 291K и давлении 745,48 мм рт.ст. Давление паров воды при 291 K равно 15,48 мм рт.ст. Определить содержание SrCO_3 в техническом карбонате стронция в процентах.

13

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

As_2O_5 , Cr(OH)_3 , H_2SO_3 , Al_2S_3 , NaH_2PO_4 , CuOHNO_3

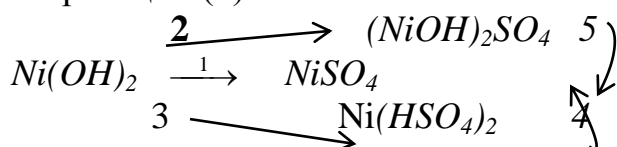
2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.

13. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат свинца (13 г) и оксид свинца, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 50 г ортофосфата свинца. Составить уравнения реакций.

14

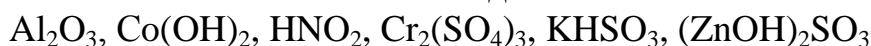
А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



14. В) Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,63 г до 0,43 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 150°C и давлении 98 кПа.

15

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



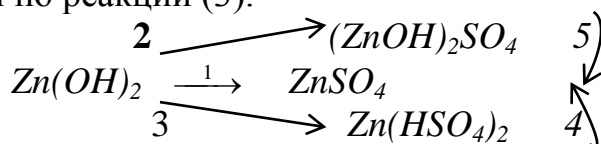
2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.

15. В) При взаимодействии 2,2 г технического карбоната калия с HCl выделилось 340 см^3 CO_2 , собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 293K и давлении 740 мм рт.ст. Давление паров воды при 293K равно 17,54 мм рт.ст. Определить содержание K_2CO_3 в техническом карбонате калия в процентах.

16

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



16. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат бария (7 г) и оксид бария, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 25 г ортофосфата бария. Составить уравнения реакций.

17

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид марганца (IV), гидроксид марганца (II), карбонат калия, гидросульфат натрия.

17. В) При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось 400 см^3 CO_2 , собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 283K и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 K равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание BaCO_3 в техническом карбонате бария в процентах.

4.2.Способы выражения состава раствора.

1

А) Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см^3 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием CrCl_3 протекает по уравнению: $\text{CrCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$.

1. В) Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 5 литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора CuSO_4 равна $1,107 \text{ г/см}^3$.

2

А) Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.

2. В) Определить объем 30%-го раствора азотной кислоты плотностью $1,180 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 2 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

3

А) Определить титр раствора вещества, если в 70 см^3 раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.

3. В) Плотность 10%-го раствора хлорида алюминия равна $1,09 \text{ г/см}^3$. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

4

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.

4. В) Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1,5 литра раствора, содержащего 6% (масс.) безводной соли. Плотность 6%-го раствора Na_2CO_3 равна $1,060 \text{ г/см}^3$.

5

А) Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью $1,0257 \text{ г/см}^3$.

5. В) Определить объем 38%-го раствора хлороводородной кислоты плотностью $1,189 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 1,3 л 2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

6

А) Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см^3 6% -ного раствора плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$?

6. В) Плотность 10%-го водного раствора хлорида магния равна $1,084 \text{ г/см}^3$. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

А) Определить массу хлорида хрома(III), содержащуюся в 800 см^3 0,2 н раствора хлорида хрома(III), если реакция с участием CrCl_3 протекает по уравнению: $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$

7. В) Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1 литра раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна $1,082 \text{ г/см}^3$.

8

А) Определить моляльность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

8. В) Определить объем 20%-го раствора сульфита натрия плотностью $1,10 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

9

А) Определить титр раствора вещества, если в 150 см^3 раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия

9. В) Плотность 20%-го раствора серной кислоты равна $1,139 \text{ г/см}^3$. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю кислоты в растворе.

10

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.

10. В) Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 2 литров раствора, содержащего 4% (масс.) безводной соли. Плотность 4%-го раствора Na_2SO_4 равна $1,035 \text{ г/см}^3$.

11

А) Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью $1,0385 \text{ г/см}^3$.

11. В) Определить объем 20%-го раствора хлорида железа (III) плотностью $1,182 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

12

А) Определить моляльность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.

12. В) Плотность 15%-го водного раствора сульфита натрия равна 1,14 г/см³. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе

13

А) Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 600 см³ 0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием FeCl₃ протекает по уравнению: $\text{FeCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$.

13. В) Найти массы воды и кристаллогидрата SnCl₂·2H₂O, необходимые для приготовления 3 литров раствора, содержащего 8% (масс.) безводной соли. Плотность 8%-го раствора SnCl₂ равна 1,073 г/см³.

14

А) Определить моляльность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

14. В) Определить объем 20%-го раствора серной кислоты плотностью 1,139 г/см³, необходимого для приготовления 2 л 0,5 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

15

А) Определить титр раствора вещества, если в 100 см³ раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.

15. В) Плотность 22%-го водного раствора серной кислоты 1,155 г/см³. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю кислоты в растворе.

16

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.

16. В) Найти массы воды и кристаллогидрата Na₂S₂O₃·5H₂O, необходимые для приготовления 3 литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора Na₂S₂O₃ равна 1,082 г/см³.

4.3 Скорость химических реакций и химическое равновесие

1

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:

$2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = 2\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{\text{о(А)}} = 0,3$ моль/л, $c_{\text{о(В)}} = 0,7$ моль/л.

Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.

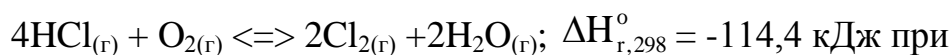
1В. При погружении кадмиевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 289К выделилось 10 см³ водорода, а при температуре 299К – 18 см³ водорода. Водород собран над водой при температуре 289К и давлении 100 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 289К составляет 1,82 кПа.

2

А. Как изменится скорость реакции: $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$, если:

а) уменьшить давление в системе в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза?

2В. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие:



а) понижении температуры, б) повышении концентрации Cl_2 ,

в) повышении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

3

А. Энергия активации некоторой реакции равна 80 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300К до 350К ?

3В. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы

$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, если исходные концентрации $\text{HCl}_{(г)}$ и O_2 соответственно равны 4,0 и 1,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{Cl}_{2(г)}$ равна 1,6 моль/л.

4

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:

$\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} = \text{C}_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,2. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{o(A)} = 0,6$ моль/л, $c_{o(B)} = 0,9$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества В уменьшится на 0,6 моль/л.

4В. При погружении никелевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 292 К выделилось 11 см³ водорода, а при температуре 302 К – 16 см³ водорода. Водород собран над водой при температуре 292К и давлении 99,33 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 292 К составляет 2,20 кПа.

5

А. Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если:

- а) увеличить давление в системе в 3 раза;
б) увеличить объем системы в 2 раза?

5В. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta_r H^0(298\text{K}) = 96,68 \text{ кДж}$ при а) увеличении температуры, б) повышении концентрации H_2O , в) понижении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

6

А. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 74,0 кДж/моль, а с катализатором – 66,0 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298К?

6В. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если исходные концентрации $\text{NH}_{3(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$ соответственно равны 2,0 и 2,5 моль/л, а равновесная концентрация $\text{NO}_{(\text{г})}$ равна 1,2 моль/л.

7

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = 3\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,3. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(\text{А})} = 0,8 \text{ моль/л}$, $c_{0(\text{В})} = 0,4 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,4 моль/л.

7В. При погружении железной пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 290К выделилось 7 см³ водорода, а при температуре 300К – 12 см³ водорода. Водород собран над водой при температуре 290К и давлении 97,33 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 290К составляет 1,94 кПа.

8

А. Как изменится скорость реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если:

- а) уменьшить давление в системе в 2 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза?

8В. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие:

$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$; $\Delta_r H^0_{298} = -113,6 \text{ кДж}$ при

а) понижении температуры, б) повышении концентрации NO,
в) понижении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

9

А. Энергия активации некоторой реакции равна 70 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 340К до 370К ?

9В. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы

$2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, если исходные концентрации $\text{H}_2\text{S}_{(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$ соответственно равны 1,5 и 1,6 моль/л, а равновесная концентрация $\text{SO}_{2(г)}$ равна 0,9 моль/л.

10

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:

$2\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = \text{C}_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{o(A)} = 0,7$ моль/л, $c_{o(B)} = 0,5$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится если концентрация вещества А уменьшится на 0,6 моль/л.

10В. При погружении цинковой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 288К выделилось 12 см³ водорода, а при температуре 298К – 17 см³ водорода. Водород собран над водой при температуре 288К и давлении 100 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 288К составляет 1,71 кПа.

11

А. Как изменится скорость реакции: $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{NH}_{3(г)}$, если:

- а) уменьшить объем системы в 3 раза;
- б) увеличить давление в системе в 2 раза?

11В. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении

сместится равновесие: $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$; $\Delta H_{г,298}^{\circ} = -18,2$ кДж

при: а) повышении температуры, б) повышении концентрации CO,
в) понижении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

12

А. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 58,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 40,0 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 293К?

12В. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если исходные концентрации $\text{NH}_{3(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$ соответственно равны 8,0 и 7,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{N}_{2(\text{г})}$ равна 1,8 моль/л.

13

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} = 3\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,2. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(\text{А})} = 0,3$ моль/л, $c_{0(\text{В})} = 0,8$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится если концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.

13В. При погружении марганцевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 291К выделилось 12 см³ водорода, а при температуре 301К – 20 см³ водорода. Водород собран над водой при температуре 291К и давлении 98,00 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 291К составляет 2,06 кПа.

14

А. Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$, если:
а) увеличить объем системы в 2 раза; б) увеличить давление в системе в 3 раза ?

14. В. На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие: $2\text{NH}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$; $\Delta H_{\text{г},298}^{\circ} = 92,38$ кДж при
а) понижении температуры, б) повышении концентрации H_2 , в) понижении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.

15

А. Энергия активации некоторой реакции равна 75 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 350К до 390К ?

15В. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})}$, если исходные концентрации $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ соответственно равны 3,0 и 6,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{CH}_{4(\text{г})}$ равна 0,5 моль/л.

16

А. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:

$2A_{(г)} + B_{(г)} = 2C_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,3. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{o(A)} = 0,9$ моль/л, $c_{o(B)} = 0,4$ моль/л.

Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,4 моль/л.

16В. При погружении кобальтовой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 289К выделилось 7 см^3 водорода, а при температуре 299К – 13 см^3 водорода. Водород собран над водой при температуре 289К и давлении 99,33 кПа. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 289 К составляет 1,82 кПа.

4.4 Поверхностные явления. Коллоидные растворы

1

А. Определить энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 4 \text{ г}$ при 293 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 60 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

1 В. Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра, полученного при дроблении серебра массой $m = 1,2 \text{ г}$ на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность серебра $\rho = 10500 \text{ кг/м}^3$

2

А. По уравнению Гиббса рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела жидкость–газ в водном растворе ПАВ с концентрацией $c_{\text{ПАВ}} = 0,25 \text{ моль/л}$, если поверхностная активность его $d\sigma/dc = -30,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}$. Температура раствора $T = 298 \text{ К}$.

2 В. Написать формулу мицеллы золя BaSO_4 , полученного при смешении раствора BaCl_2 объемом $V_{\text{BaCl}_2} = 100 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{BaCl}_2} = 0,002 \text{ моль/л}$ с раствором H_2SO_4 объемом $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 150 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ моль/л}$. Вычислить порог коагуляции и определить знак заряда частиц золя, если для коагуляции объемом золя $V_3 = 100 \text{ см}^3$ потребовался раствор Na_3PO_4 объемом $V_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 10 \text{ см}^3$ концентрацией $c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,02 \text{ моль/л}$

3

А. Золь иодида серебра получен в результате постепенного добавления к раствору иодида калия объемом $V_{\text{KI}} = 20 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{KI}} = 0,2$ моль/л раствора нитрата серебра объемом $V_{\text{AgNO}_3} = 5 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{AgNO}_3} = 0,01$ моль/л. Написать формулу мицеллы получившегося золя.

3 В. Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{\text{см}}$ воды по графиту, если известен краевой угол смачивания $\theta = 90^\circ$. Поверхностное натяжение воды по отношению к воздуху равно $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить коэффициент растекания воды на графите.

4

А. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 7 \text{ г}$ при 288 К , если поверхностное натяжение воды $\sigma = 73,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,997 \text{ г/см}^3$. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 60 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

4 В. Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя ртути, полученного при дроблении ртути массой $m = 5,2 \text{ г}$ на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность ртути $\rho = 13546 \text{ кг/м}^3$

5

А. По уравнению Гиббса рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела жидкость–газ в водном растворе ПАВ с концентрацией $c_{\text{ПАВ}} = 0,05$ моль/л, если поверхностная активность его $d\sigma/dc = -13,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж·м/моль}$. Температура раствора $T = 298 \text{ К}$.

5 В. Написать формулу мицеллы золя $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученного при смешении раствора NaOH объемом $V_{\text{NaOH}} = 100 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{NaOH}} = 0,015$ с раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ объемом $V_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 250 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,002$ моль/л. Вычислить порог коагуляции и определить знак заряда частиц золя, если для коагуляции золя объемом $V = 50 \text{ см}^3$ потребовалось раствора KBr объемом $V_{\text{KBr}} = 5 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{KBr}} = 0,03$ моль/л.

6

А. Золь сульфата бария получен в результате постепенного добавления к раствору хлорида бария объемом $V_{\text{BaCl}_2} = 80 \text{ см}^3$ с концентрацией

$c_{\text{BaCl}_2} = 0,15$ моль/л раствора серной кислоты объемом $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05$ моль/л. Написать формулу мицеллы получившегося золя.

- 6 В.** Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{\text{см}}$ воды по SiO_2 если известен краевой угол смачивания $\theta = 100^\circ$. Поверхностное натяжение воды по отношению к воздуху равно $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.
Определить коэффициент растекания воды по SiO_2 .

7

А. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 5 \text{ г}$ при 291 К , если поверхностное натяжение воды $\sigma = 73,05 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 50 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

- 7 В.** Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя AgBr , полученного при дроблении AgBr массой $m = 4 \text{ г}$ на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность AgBr равна $\rho = 6473 \text{ кг/м}^3$.

8

- А. По уравнению Гиббса рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела жидкость–газ в водном растворе ПАВ с концентрацией $c_{\text{ПАВ}} = 0,03$ моль/л, если поверхностная активность его $d\sigma/dc = -25 \cdot 10^{-3} \text{ Дж·м/моль}$.
Температура раствора $T = 301 \text{ К}$.

- 8 В.** Написать формулу мицеллы золя CdS , полученного при смешении раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ объемом $V_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2} = 75 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2} = 0,05$ моль/л с раствором Na_2S объемом $V_{\text{Na}_2\text{S}} = 120 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,1$ моль/л. Вычислить порог коагуляции и определить знак заряда частиц золя, если для коагуляции золя объемом $V = 100 \text{ см}^3$ потребовался раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ объемом $V_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 10 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 0,05$ моль/л.

9

- А. Золь сульфида свинца (II) получен в результате постепенного добавления к раствору сульфида натрия объемом $V_{\text{Na}_2\text{S}} = 10 \text{ см}^3$ с концентрацией

$c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,015$ моль/л раствора нитрата свинца (II) объемом $V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 60 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,05$ моль/л. Написать формулу мицеллы получившегося золя.

9 В. Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{\text{см}}$ воды по стеклу если известен краевой угол смачивания $\theta = 150^\circ$. Поверхностное натяжение воды по отношению к воздуху равно $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить коэффициент растекания воды на стекле.

10

А. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 6 \text{ г}$ при 298 К , если поверхностное натяжение воды $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 40 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

10 В. Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя CdS , полученного при дроблении CdS массой $m = 2 \text{ г}$ на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность CdS равна $\rho = 4800 \text{ кг/м}^3$.

11

А. По уравнению Гиббса рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела жидкость–газ в водном растворе ПАВ с концентрацией $c_{\text{ПАВ}} = 0,06$ моль/л, если поверхностная активность его равна $d\sigma/dc = -15 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}$. Температура раствора $T = 298 \text{ К}$.

11 В. Написать формулу мицеллы золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ полученного при смешении раствора NaOH объемом $V_{\text{NaOH}} = 150 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{NaOH}} = 0,01$ моль/л с раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ объемом $V_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 50 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,001$ моль/л. Вычислить порог коагуляции и определить знак заряда частиц золя, если для коагуляции золя объемом $V = 100 \text{ см}^3$ потребовался раствор MgSO_4 объемом $V_{\text{MgSO}_4} = 10 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{MgSO}_4} = 0,05$ моль/л.

12

А. Золь хлорида серебра получен в результате постепенного добавления к раствору хлорида калия объемом $V_{\text{KCl}} = 15 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{KCl}} = 0,025$ моль/л раствора нитрата серебра объемом $V_{\text{AgNO}_3} = 85 \text{ см}^3$ с концентрацией $c_{\text{AgNO}_3} = 0,005$ моль/л. Написать формулу мицеллы получившегося золя.

12 В. Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{см}$ воды по керамике если известен краевой угол смачивания $\theta = 45^\circ$. Поверхностное натяжение воды по отношению к воздуху равно $\sigma_{H_2O} = 73,48 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Определить коэффициент растекания воды на керамике.

13

А. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 8$ при 296 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,997$ г/см³. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 30 \cdot 10^{-6}$ м.

13 В. Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя As_2S_3 , полученного при дроблении As_2S_3 массой $m = 2,25$ г на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 1,2 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность As_2S_3 равна $\rho = 3506$ кг/м³.

14

А. По уравнению Гиббса рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела жидкость–газ в водном растворе ПАВ с концентрацией $c_{ПАВ} = 0,027$ моль/л, если поверхностная активность его $d\sigma/dc = - 32,5 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/моль. Температура раствора $T = 299$ К.

14 В. Написать формулу мицеллы золя $Fe(OH)_3$, полученного при смешении раствора КОН объемом $V_{KOH} = 75$ см³ с концентрацией $c_{KOH} = 0,05$ моль/л с раствором $Fe(NO_3)_3$ объемом $V_{Fe(NO_3)_3} = 100$ см³ с концентрацией $c_{Fe(NO_3)_3} = 0,01$ моль/л. Вычислить порог коагуляции и определить знак заряда частиц золя, если для коагуляции золя объемом $V = 50$ см³ потребовалось раствора Na_3PO_4 объемом $V_{Na_3PO_4} = 10$ см³ с концентрацией $c_{Na_3PO_4} = 0,001$ моль/л.

15

А. Золь хлорида свинца (II) получен в результате постепенного добавления к раствору хлорида натрия объемом $V_{NaCl} = 25$ см³ с концентрацией $c_{NaCl} = 0,03$ моль/л раствора нитрата свинца (II) объемом $V_{Pb(NO_3)_2} = 45$ см³ с концентрацией $c_{Pb(NO_3)_2} = 0,05$ моль/л. Написать формулу мицеллы получившегося золя.

15 В. Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{см}$ воды по граниту

если известен краевой угол смачивания $\theta = 60^\circ$, Поверхностное натяжение по отношению к воздуху равно воды $\sigma_{Y_2O} = 73,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить коэффициент растекания воды на граните.

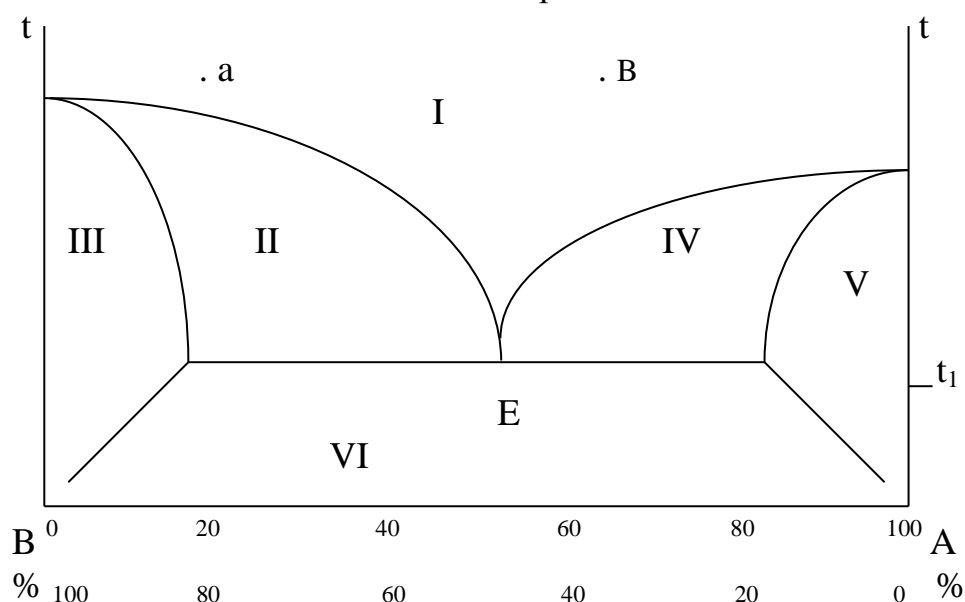
16

А. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капле водяного тумана массой $m = 3 \text{ г}$ при 300 К , если поверхностное натяжение воды $\sigma = 71,64 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$. Частицы тумана шарообразной формы с диаметром $d = 50 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

16 В. Определить удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя PbI_2 , полученного при дроблении PbI_2 массой $m = 2,5 \text{ г}$ на частицы шарообразной формы с диаметром $d = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность PbI_2 равна $\rho = 6160 \text{ кг/м}^3$.

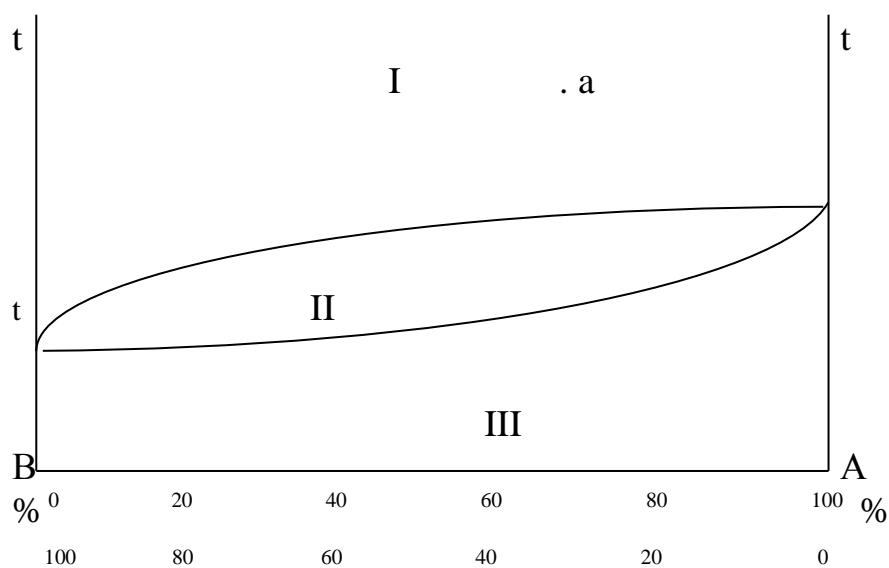
4.5 Фазовые равновесия

1. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



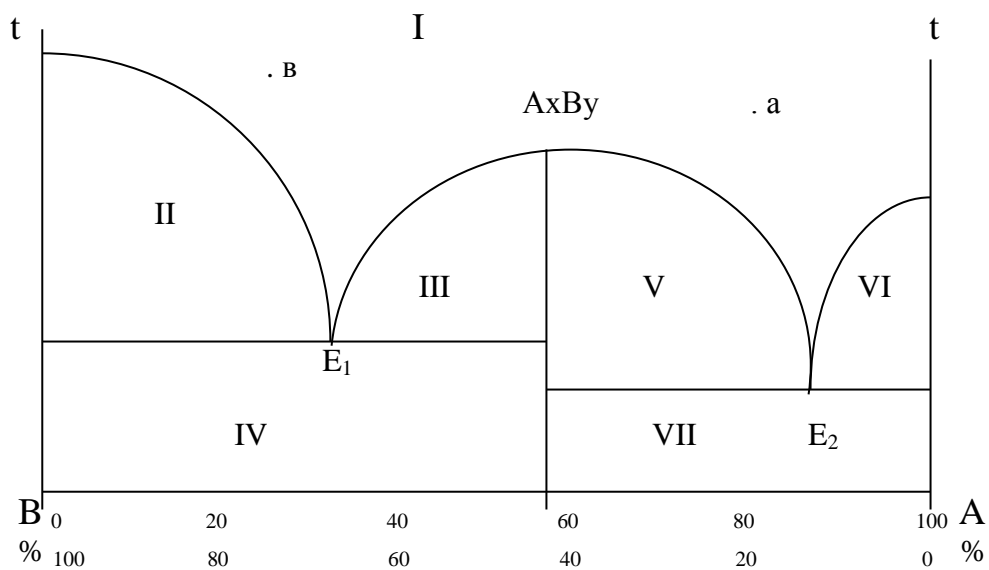
1. Укажите фазовый состав сплава в каждом поле диаграммы (I – VI).
2. Постройте кривые охлаждения расплавов состава а и В и укажите состав равновесных фаз в характерных точках на кривых охлаждения.
3. При какой температуре начнется кристаллизация расплава состава а и В, и какой состав первых выпавших кристаллов. При какой температуре закончится кристаллизация и какой состав последней капли жидкости?
4. Какой сплав и соотношение равновесных твердых фаз, образующихся при охлаждении расплава состава В до температуры t_1 .

2. Диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



1. Указать фазовый состав сплава в каждом поле диаграммы.
2. Построить кривую охлаждения сплава состава *a* и указать состав равновесных фаз
 в
 характерных точках на кривых охлаждения. Рассчитать число степеней свободы для этих точек.
3. Определить состав первых и последних кристаллов, образующихся при кристаллизации расплава состава *a* и состав последней капли жидкой фазы.
4. Определить состав жидкой и твердой фазы и их соотношение при охлаждении расплава состава *a* до температуры t_1 .

3. Диаграмма состояния с конгруэнтным плавлением химического соединения



1. Указать фазовый состав сплава в каждом поле диаграммы (I-VII).
2. Построить кривые охлаждения расплавов состава а и в и указать состав равновесных фаз в характерных точках на кривых охлаждения.
3. Рассчитать число степеней свободы для сплава E_1 .
4. Определить состав химического соединения $AxBy$.

Определить $C_{\text{эк}}$ (H_2S), если на взаимодействие с 4,37г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ушло 200мл раствора H_2S .

3

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



3.В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



Определить массу KmnO_4 , необходимую для взаимодействия с 1,4 г кадмия.

4

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



16. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

5

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



16. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



Определить $C_{\text{эк}}$ (KmnO_4), если на взаимодействие с 6,8г FeCl_2 ушло 200мл раствора KmnO_4 .

6

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



16. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



Определить массу Na_2CrO_4 , необходимую для взаимодействия с 1,9 г KI.

7

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



7. В. Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



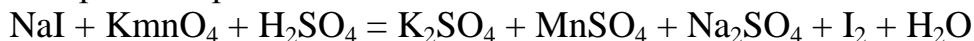
Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

8

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



16. В. Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



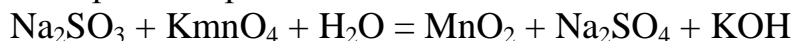
Определить $C_{\text{эк}}(\text{KmnO}_4)$, если на взаимодействие с 1.26г NaI ушло 50мл раствора KmnO_4 .

9

А. Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



16. В. Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



Определить массу KmnO_4 , необходимую для взаимодействия с 1,24 г Na_2SO_3 .

10

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



10. В. Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



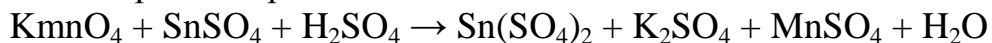
Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

11

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



11. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



Определить $C_{\text{эк}}$ (SnSO_4), если на взаимодействие с 1.62г KmnO_4 ушло 150мл раствора SnSO_4 .

12

А. Закончить уравнения реакций и уравнять их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



12. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



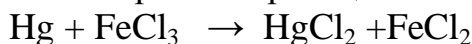
Определить массу CuBr_2 , необходимую для взаимодействия с 1 г KmnO_4 .

13

А. Закончить уравнения реакций и уравнять их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



13. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



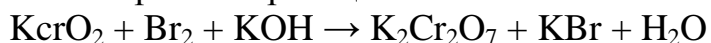
Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

14

А. Закончить уравнения реакций и уравнять их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



14. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



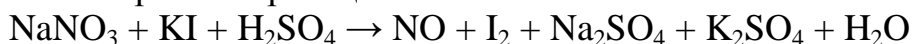
Определить $C_{\text{эк}}$ (KcrO_2), если на взаимодействие с 6.5г Br_2 ушло 200мл раствора KcrO_2 .

15

А. Закончить уравнения реакций и уравнять их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



15. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель.



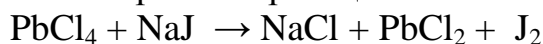
Определить массу KI , необходимую для взаимодействия с 1,1 г KNO_3 .

В 16

А. Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)**

16. В. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:



Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

4.7 Гальванические элементы. Коррозия металлов**1**

А. Алюминиевый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор нитрата алюминия. Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.

1. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $2\text{Ag}^0 + \text{Hg}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + \text{Hg}^0$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{\text{f},298}^0$ (Me^{n+}) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{\text{f},298}^0 (\text{Ag}^+) = 77,11 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{f},298}^0 (\text{Hg}^{2+}) = 164,77 \text{ кДж/моль}$$

2

А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ) в одной из которых цинк служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

2. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью 25 см^2 с никелевой в растворе серной кислоты (H_2SO_4). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин в процесс коррозии выделяется 3 см^3 водорода (н.у).

3

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте меди с оловом в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

3. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного железным электродом, погруженным в 1 М раствор нитрата железа (II), и кадмиевым

электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор нитрата кадмия. Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

4

А. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.

4. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Me}^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Cd}^{2+}) = -77,7 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

5

- А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ) в одной из которых кадмий служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.
5. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью 30 см^2 со свинцовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 45 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,004г. Плотность кобальта равна $8,84 \text{ г/см}^3$.

6

- А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
6. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного кобальтовым электродом, погруженным в 1 М раствор хлорида кобальта (II), и никелевым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор хлорида никеля (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

7

А. Цинковый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.

7. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $\text{Fe}^0 + \text{Co}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Co}^0$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Me}^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Co}^{2+}) = -51,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

8

А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых медь служила бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

8. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте магниевой пластины площадью 20 см^2 с никелевой в растворе серной кислоты (H_2SO_4). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется 4 см^3 водорода (н.у.)

9

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте серебра с цинком в растворе разбавленной серной кислоты с кислородом ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

9. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного оловянным электродом, погруженным в 1 М раствор хлорида олова (II) и свинцовым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор хлорида свинца (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

10

А. Потенциал свинцового электрода, погруженного в раствор нитрата свинца (II) равен (-0,12В). Вычислить концентрацию ионов свинца в растворе.

10. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $\text{Cd}^0 + \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^0$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Me}^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{Cd}^{2+}) = -77,74 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{Ni}^{2+}) = -64,4 \text{ кДж/моль}$$

11

А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых никель служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

11. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластины с цинковой площадью 40 см^2 в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 90 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,05г. Плотность цинка равна $7,1 \text{ г/см}^3$.

12

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты (H_2SO_4). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

12. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного висмутовым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствор нитрата висмута (III), и электродом, изготовленным из сурьмы, погруженным в 1 М раствор нитрата сурьмы (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

13

А. Хромовый электрод погружен в $0,05 \text{ М}$ раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение потенциала хромового электрода.

13. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $\text{Cd}^0 + \text{Co}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Co}^0$. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{\text{f},298}^0 (\text{Me}^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298K .

$$\Delta G_{\text{f},298}^0 (\text{Cd}^{2+}) = -77,74 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{f},298}^0 (\text{Co}^{2+}) = -51,5 \text{ кДж/моль}$$

14

А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых свинец служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

14. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте никелевой пластины площадью 50 см^2 с медной в растворе серной кислоты (H_2SO_4). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции

процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется 6 см^3 водорода (н.у.)

15

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) при контакте кобальта с цинком. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

15. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного цинковым электродом, погруженным в 1 М раствор сульфата цинка, и хромовым электродом, погруженным в $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствор сульфата хрома (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

16

- А. Магний электрод погружен в $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор сульфата магния. Вычислить значение потенциала магниевого электрода.
16. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте цинковой пластины площадью 20 см^2 с кобальтовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 90 мин в процессе коррозии выделилось 4 см^3 водорода (н.у.).

4.8 Электролиз растворов

1

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) KOH , б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

1. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 30 см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного никеля из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод никелевый. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 5 А и выходе по току 85% , если толщина покрытия $0,2 \text{ мм}$. Плотность никеля $8,91 \text{ г/см}^3$.

2

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора CoSO_4 , если а) анод инертный, б) анод кобальтовый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?

2. В. Составить схему электролиза водного раствора нитрата натрия и написать уравнения электродных процессов (анод инертный). Определить, какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если вести электролиз водного раствора NaNO_3 в течение 2 часов при силе тока 1А? Температура 300К и давление 100,2 кПа.

3

А. При электролизе раствора MgCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Сколько и какого вещества выделилось на катоде?

3. В. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, если для выделения всей ртути из 100 мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 5А в течении 60 минут. Составить схему электролиза (анод инертный). Выход по току ртути 100%.

4

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) NaI , б) CsOH .

4. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 75см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного цинка из раствора ZnSO_4 . Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод цинковый. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 6А и выходе по току 90%, если толщина покрытия 0,1мм. Плотность цинка $7,13\text{г/см}^3$.

5

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, если а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?

5. В. Составить схему электролиза водного раствора хлорида кальция и написать уравнения электродных процессов (анод инертный). Определить, какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если вести электролиз водного раствора CaCl_2 в течение 3 часов при силе тока 5А? Температура 305К и давление 102,0кПа.

6

А. При электролизе раствора K_2SO_4 на аноде выделилось 5,6 л газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Сколько и какого вещества выделилось на катоде?

6. В. Определить молярную концентрацию эквивалентов раствора $AuCl_3$, если для выделения всего золота из 200 мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 3А в течении 45 минут. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Анод инертный. Выход по току золота 100%.

7

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $LiOH$, б) $FeCl_2$.

7. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 500см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного олова из раствора $SnSO_4$. Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод оловянный. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 10А и выходе по току 90%, если толщина покрытия 0,05мм. Плотность олова $7,29\text{г/см}^3$.

8

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $CoSO_4$, если а) анод инертный, б) анод кобальтовый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?

8. В. Составить схему электролиза водного раствора хлорида палладия (II) и написать уравнения электродных процессов (анод инертный). Определить, какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если вести электролиз водного раствора $PdCl_2$ в течение 90 минут при силе тока 1,5А? Температура 310 К и давление 102 кПа.

9

А. При электролизе раствора $NaNO_3$ на аноде выделилось 280мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Сколько и какого вещества выделилось на катоде?

9. В. Определить молярную концентрацию эквивалентов раствора $CuCl_2$, если для выделения всего палладия из 300 мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 4А в течении 90 минут. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Анод инертный. Выход по току меди 100%.

10

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $FeSO_4$, б) $LiOH$.

10. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 400см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного серебра из раствора AgNO_3 . Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод серебряный. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 2А и выходе по току 97%, если толщина покрытия 0,02мм. Плотность серебра $10,5\text{ г/см}^3$.

11

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора CuSO_4 , если а) анод инертный, б) анод медный. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?

11. В. Составить схему электролиза водного раствора нитрата калия и написать уравнения электродных процессов (анод инертный). Определить, какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если вести электролиз водного раствора KNO_3 в течение 4 часов при силе тока 3А? Температура 300 К и давление 100 кПа.

12

А. При электролизе раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ на аноде выделилось 260 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Сколько и какого вещества выделилось на катоде?

12. В. Определить молярную концентрацию эквивалентов раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, если для выделения всей меди из 250мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 7А в течении 30минут. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Анод инертный. Выход по току меди 100%.

13

А. Составить схемы электролиза и написать уравнение электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) AgNO_3 , б) RbOH .

13. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 100см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного кобальта из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод кобальтовый. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 8А и выходе по току 86%, если толщина покрытия 0,15мм. Плотность кобальта $8,84\text{ г/см}^3$.

14

А. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора ZnCl_2 , если а) анод инертный, б) анод цинковый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?

14. В. Составить схему электролиза водного раствора сульфата натрия и написать уравнения электродных процессов (анод инертный). Определить,

какие вещества и в каком количестве выделяются на катоде и аноде, если вести электролиз водного раствора Na_2SO_4 в течение 2 часов при силе тока 3А? Температура 315 К и давление 98 кПа.

15

А. При электролизе раствора PdCl_2 на аноде выделилось 560мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Сколько и какого вещества выделилось на катоде?

15. В. Определить молярную концентрацию эквивалентов раствора CuSO_4 , если для выделения всей меди из 75мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 6А в течении 20минут. Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Анод инертный. Выход по току меди 100%.

16

А. Составить схемы электролиза и написать уравнение электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) NaNO_3 , б) RbOH .

16. В. Металлическую деталь, площадь поверхности которой равна 200см^2 , необходимо покрыть слоем электролитически осажденного никеля из раствора NiCl_2 . Составить схему электролиза и уравнения электродных процессов, если анод никелевый. Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 16А и выходе по току 80%, если толщина покрытия 0,15мм. Плотность никеля $8,91\text{ г/см}^3$.

4.9. Комплексные соединения

1

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$.
Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

1В. Определить концентрацию ионов кадмия в 0,1м растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащего кроме того, 0,1 моль/л KCN . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $1,28 \cdot 10^{17}$.

2

А. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $1 \cdot 10^{-7}$ и $2,14 \cdot 10^{-13}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

2. В. Выпадает ли осадок Ag_2S если к 1М раствору $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем 0,005М раствора K_2S .

$$K_{H[Ag(CN)_2]^-} = 8 \cdot 10^{-22} \quad \text{ПР}_{Ag_2S} = 1,6 \cdot 10^{-49}$$

3

А. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом кобальта (III) равным шести: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $CoCl_3 \cdot 5NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

3В. К раствору содержащему 0,2675 г комплексной соли $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ добавили в достаточном количестве раствор $AgNO_3$. Масса осажденного $AgCl$ составила 0,4305 г. Определить координационную формулу соли и написать уравнения ее диссоциации в водном растворе.

4

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

4. В. Определить концентрацию ионов кадмия в 0,1м растворе $K_2[CdJ_4]$, содержащего кроме того, 0,1 моль/л KJ . Константа устойчивости комплексного иона $[CdJ_4]^{2-}$ равна $1,26 \cdot 10^6$.

5

А. Константа нестойкости комплексных ионов $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $5,3 \cdot 10^{-20}$ и $2,5 \cdot 10^{-10}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

5. В. Выпадает ли осадок CuS если к 1М раствору $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ прилить равный объем 0,1М раствора Na_2S .

$$K_{H[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13} \quad \text{ПР}_{CuS} = 4 \cdot 10^{-38}$$

6

А. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом кадмия равным четырем: $Cd(CN)_2 \cdot 2KCN$, $CdCl_2 \cdot 2KCl$, $CdBr_2 \cdot 4NH_3$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

6. В. К раствору содержащему 0,2485 г комплексной соли $CrCl_3 \cdot 5H_2O$ добавили в достаточном количестве раствор $AgNO_3$. Масса осажденного $AgCl$ составила

0,2870 г. Определить координационную формулу соли и написать уравнения ее диссоциации в водном растворе.

7

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{SO}_4$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

7. В. Определить концентрацию ионов серебра в 0,01М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, содержащего кроме того, 0,02 моль/л NaNO_2 . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ равна $5,56 \cdot 10^2$.

8

А. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-14}$ и $1,4 \cdot 10^{-19}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

8 В. Выпадает ли осадок AgCl если к 1М раствору $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем 0,01М раствора HCl .

$$K_{\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 8 \cdot 10^{-22} \quad \text{PP}_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}.$$

9

А. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом цинка равным четырем: $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$; $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NaSCN}$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

9. В. К раствору содержащему 0,4050 г комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осажденного AgCl составила 0,2870 г. Определить координационную формулу соли и написать уравнения ее диссоциации в водном растворе.

10

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

10. В. Определить концентрацию ионов серебра в 0,05М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащего кроме того, 0,02 моль/л KCN . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{21}$.

11

А. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ соответственно равны $8,3 \cdot 10^{-11}$ и $1 \cdot 10^{-42}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

11. В. Выпадает ли осадок PbS если к 1М раствору $\text{K}_2[\text{PbBr}_4]$ прилить равный объем 0,1М раствора Na_2S .

$$K_{\text{H}[\text{PbBr}_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-3} \quad \text{ПР}_{\text{PbS}} = 3 \cdot 10^{-29}.$$

12

А. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом железа (III) равным шести: $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

12. В. К раствору содержащему 0,2305 г комплексной соли $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осажденного AgCl составила 0,1435 г. Определить координационную формулу соли и написать уравнения ее диссоциации в водном растворе.

13

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

13. В. Определить концентрацию ионов ртути в 0,01м растворе $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, содержащего кроме того, 0,05 моль/л KJ . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ равна $7,2 \cdot 10^{29}$.

14

А. Константа нестойкости комплексных ионов $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ и $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ соответственно равны $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-21}$. Написать выражения констант нестойкости этих ионов и рассчитать константы их устойчивости. Какой из комплексных ионов является более прочным.

14. В. Выпадает ли осадок FeS если к 1М раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прилить равный объем 0,1М раствора K_2S .

$$K_{\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1 \cdot 10^{-24} \quad \text{ПР}_{\text{FeS}} = 4 \cdot 10^{-19}.$$

15

А. Составить формулы следующих комплексных соединений с координационным числом меди (II) равным четырем: $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Написать уравнения диссоциации этих солей в водном растворе и назвать их.

15. В. К раствору содержащему 0,3880 г комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ добавили в достаточном количестве раствор AgNO_3 . Масса осажденного AgCl составила 0,1435 г. Определить координационную формулу соли и написать уравнения ее диссоциации в водном растворе.

В-16

А. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

16. В. Определить концентрацию ионов серебра в 0,01м растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащего кроме того, 0,05 моль/л NaCN . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1 \cdot 10^{21}$.

4.10 Получение и химические свойства металлов

1

А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^o$ и S_{298}^o определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
Записать выражение для константы K_p

1. В. На 3 г смеси, состоящей из Fe, FeO, Fe_2O_3 подействовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 448 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 3 г исходной смеси водородом получено 0,625 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

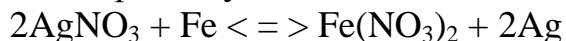
2

А. Вычислить массовую долю оксида бериллия в смеси с бериллием, если при взаимодействии 9 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 5,8 л водорода (н.у.).

2. В. При растворении 2,2 г оловянной бронзы, состоящей из олова и меди, в растворе HCl выделилось 19,48 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 300 К и 740мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 300 К равно 26,74мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас).

3

- А. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



3. В. Составить схему получения металлического никеля из 20 г смеси оксидов NiO и ZnO. В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную соляную кислоту. Определить состав смеси (%мас.) и массу полученного никеля, если в качестве восстановителя NiO использовали CO, а объем образовавшегося CO₂ составляет 500 см³ (н.у.)

4

- А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^o$ и S_{298}^o определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$

Записать выражение для константы K_p

4. В. На 2 г смеси, состоящей из Co, CoO, Co₂O₃ подействовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 224 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 2 г исходной смеси водородом получено 0,365 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

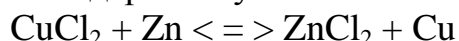
5

- А. Вычислить массовую долю оксида цинка в смеси с цинком, если при взаимодействии 18,5 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 2 л водорода (н.у.).

5. В. При растворении 2,5г сплава, состоящего из марганца и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 32,18 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 298К и 730 мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 298К равно 23,76 мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.).

6

- А. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



6. В. Составить схему получения металлической меди из 10 г смеси оксидов CuO и PbO. В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную серную кислоту. Определить состав смеси (% мас.) и массу полученной

меди, если в качестве восстановителя CuO использовали CO, а объем образовавшегося CO₂ составляет 600 см³ (н.у.)

7

- А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{NiO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
Записать выражение для константы K_p
7. В. На 2 г смеси, состоящей из Cr, CrO, Cr₂O₃ подействовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 112 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 2 г исходной смеси водородом получено 0,465 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

8

- А. Вычислить массовую долю оксида алюминия в смеси с алюминием, если при взаимодействии 5 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 1,2 л водорода (н.у.).
8. В. При растворении 1,6 г свинцовой бронзы, состоящей из свинца и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 28,5 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 296 К и 720 мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 296 К равно 21,07 мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.).

9

- А. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.
 $2\text{AgNO}_3 + \text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$
9. В. Составить схему получения металлического марганца из 50 г смеси оксидов MnO и Cr₂O₃. В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную серную кислоту. Определить состав смеси (%масс.) и массу полученного марганца, если в качестве восстановителя MnO использовали CO, а объем образовавшегося CO₂ составляет 2000 см³ (н.у.)

10

- А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{CoO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
Записать выражение для константы K_p

10. В. На 3 г смеси, состоящей из Co, CoO, Co₂O₃ действовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 336 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 3 г исходной смеси водородом получено 0,525 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

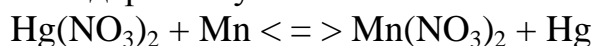
11

- А. Вычислить массовую долю оксида алюминия в смеси с алюминием, если при взаимодействии 19,3 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 0,9 л водорода (н.у.).

11. В. При растворении 0,5г сплава, состоящего из цинка и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 18 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 290К и 730мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 290К равно 14,53 мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.). Составить уравнение протекающих реакций.

12

- А. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



12. В. Составить схему получения металлической меди из 30 г смеси оксидов CuO и Cr₂O₃. В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную серную кислоту. Определить состав смеси (%масс.) и массу полученной меди, если в качестве восстановителя CuO использовали CO, а объем образовавшегося CO₂ составляет 1000 см³ (н.у.)

13

- А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^o$ и S_{298}^o определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{SnO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$
Записать выражение для константы K_p

13. В. На 2 г смеси, состоящей из Fe, FeO, Fe₂O₃ действовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 336 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 2 г исходной смеси водородом получено 0,325 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

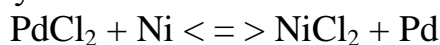
14

А. Вычислить массовую долю оксида цинка в смеси с цинком, если при взаимодействии 10 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 2 л водорода (н.у.).

14. В. При растворении 2,8 г никелевой бронзы, состоящей из никеля и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 24,2 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 293К и 730 мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 293К равно 17,54 мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.). Составить уравнение протекающих реакций.

15

А. Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



15. В. Составить схему получения металлического кобальта из 40 г смеси оксидов CoO и SnO . В качестве растворителя оксидов использовать разбавленную соляную кислоту. Определить состав смеси (% мас.) и массу полученного кобальта, если в качестве восстановителя CoO использовали CO , а объем образовавшегося CO_2 составляет 1400 см^3 (н.у.)

16

А. Используя справочные данные по $\Delta H_{f,298}^o$ и S_{298}^o определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{SnO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$

Записать выражение для константы K_p

16. В. На 2 г смеси, состоящей из Cr , CrO , Cr_2O_3 подействовали хлороводородной кислотой. При этом выделилось 112 мл водорода (при н.у.), а при восстановлении 2 г исходной смеси водородом получено 0,465 г воды. Определить состав исходной смеси (% масс.).

5.ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

5.1. Определение содержания карбоната кальция в техническом меле

Технические продукты в отличие от химически чистых веществ содержат некоторое количество примесей. Эти примеси могут быть инертными по отношению к различным кислотам и при взаимодействии с ними не оказывают влияние на ход реакции. Для многих технологических процессов необходимо определять содержание химически чистого вещества, что осуществляется

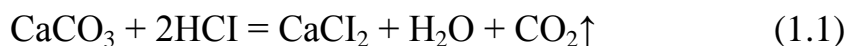
расчетом на основании стехиометрических законов по уравнению химической реакции.

Стехиометрические законы – это законы о количественном составе веществ и о количественных соотношениях между реагирующими веществами. Первое количественное соотношение установлено Ломоносовым и Лавуазье и называется **законом сохранения массы**. По этому закону масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Согласно **закону постоянства состава**, химическое соединение имеет постоянный состав независимо от способа его получения. **Закон кратных отношений** Дальтона устанавливает следующее: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, соединяющиеся с одной и той же массой другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа. На основании **закона объемных отношений** Гей-Люссака объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Согласно **закону Авогадро** в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в одном моле вещества, равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется **числом Авогадро**. Объем, занимаемый таким числом молекул в виде при нормальных условиях температура 273 К и давление 760 мм.рт.ст. (101,325 кПа) составляет 22,4 л.

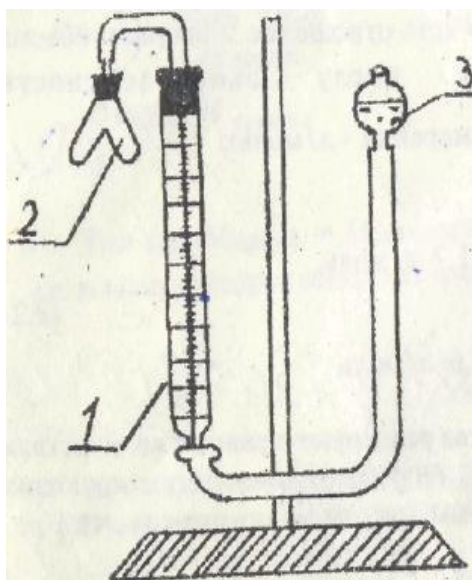
Цель работы: Определить содержание карбоната кальция в выданной навеске технического продукта.

Ход работы:

Карбонат кальция взаимодействует с хлороводородной кислотой по реакции:



Прибор для определения объема выделившегося газа представлен на рис.1.1. Прибор состоит из бюретки (1) и уравнильной склянки (3), наполовину заполненной насыщенным раствором гидрокарбоната натрия для предотвращения растворения оксида углерода (IV), выделяющегося в процессе реакции. Раствор в обоих коленах прибора должен находиться на одном уровне и приближаться к нулевому делению. Прибор необходимо проверить на герметичность. Для этого закрепить на пробке пустую двухколенную пробирку (2) и поднять уравнильную склянку на 15-20 см выше края бюретки (1). Если уровень раствора в бюретке не меняется – прибор герметичен.



Снять двухколенную пробирку (2) и в одно колено поместить полученную у лаборанта навеску карбоната кальция. В другое колено налить 2-3 см³ 10%-ного раствора хлороводородной кислоты. Закрепить двухколенную пробирку на пробке и проверить еще раз прибор на герметичность. Если прибор герметичен то, установить на одном уровне раствор в бюретке (1) и уравнильной склянке (3) и по нижнему мениску определить уровень жидкости в бюретке (V_1).

Рис. 1.1 Прибор для определения объема выделившегося газа.

Осторожно наклонить двухколенную пробирку и мелкими порциями прилить хлороводородную кислоту к техническому карбонату кальция.

В результате протекания реакции уровень раствора в бюретке (1) понизится. После окончания реакции дать пробирке (2) остыть, снова привести к одному уровню раствор в бюретке (1) и в уравнильной склянке (3), затем определить положение уровня жидкости в бюретке (V_2).

Экспериментальные данные:

$m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}$ - масса технического карбоната кальция, г;

$t, ^\circ\text{C}$ - температура опыта (по термометру);

P - атмосферное давление (по барометру), мм. рт. ст.;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ - давление насыщенного пара воды (табл.1.1), мм. рт. ст.;

V_1 и V_2 - показания уровня жидкости в бюретке, см³.

Таблица 1.1. - Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, °C	Давление, мм.рт.ст	Температура, °C	Давление, мм.рт.ст	Температура, °C	Давление, мм.рт.ст	Температура, °C	Давление, мм.рт.ст
15	12,79	19	16,48	23	21,07	27	26,74
16	13,63	20	17,54	24	22,38	28	28,35
17	14,53	21	18,65	25	23,76	29	30,04
18	15,48	22	19,83	26	25,21	30	31,82

Определить объем выделившегося в процессе реакции оксида углерода (IV):

$$V_{\text{CO}_2} = V_2 - V_1, \text{ см}^3 \quad (1.2)$$

Привести объем газа к нормальным условиям по формуле:

$$\frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}}{T} = \frac{P_o V_{o(\text{CO}_2)}}{T_o} \quad (1.3)$$

$$\text{Отсюда находим } V_{o(\text{CO}_2)} = \frac{V_{\text{CO}_2} (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ см}^3 \quad (1.4)$$

$$P_{(\text{CO}_2)} = P - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.5)$$

Согласно реакции (1.1), один моль карбоната кальция при взаимодействии с хлороводородной кислотой образует один моль оксида углерода (IV), который занимает 22,4 л (н.у). Для определения массы карбоната кальция, вступившего в реакцию, составить следующую пропорцию:

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{V_{o(\text{CO}_2)}}{22400} \quad (1.6)$$

где 22400 см³ – объем одного моль СО₂ при н.у.

Вычислить молярную массу СаСО₃:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль.}$$

Масса чистого карбоната кальция составит:

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_o \cdot 100}{22400}, \text{ г} \quad (1.7)$$

Для определения содержания чистого карбоната кальция в техническом меле, необходимо отнести массу чистого карбоната кальция к массе выданного лаборантом технического мела:

$$\omega = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3 (\text{техн})}} \cdot 100, \% \quad (1.8)$$

5.2. Способы выражения состава растворов

Растворами называются однофазные (гомогенные) системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы.

Одной из важнейших характеристик состава растворов является его концентрация. *Концентрацией раствора* называется отношение количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе того же раствора или массе растворителя.

Основные способы выражения состава растворов

1) Массовая доля растворенного вещества (символ ω_B , единица измерения – доля от единицы или процент) определяется отношением массы растворенного вещества (m_B) к массе раствора ($m_{p-ра}$):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}, \quad (1)$$

или

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Например, $\omega_{NaCl} = 15\%$.

Масса раствора $m_{p-ра}$ связана с объемом раствора $V_{p-ра}$ следующей формулой:

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho,$$

где ρ – плотность раствора, г/см³.

2) Молярная доля растворенного вещества (символ χ_B безразмерная величина) определяется как отношение числа моль растворенного вещества (n_B) к сумме числа моль растворенного вещества (n_B) и числа моль растворителя ($n_{p-тель}$) (например, воды):

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{p-тель}} = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_{p-тель} / M_{p-тель}}, \quad (3)$$

где m_B и $m_{p-тель}$ – массы соответственно растворенного вещества и растворителя, г;

M_B и $M_{p-тель}$ – молярные массы растворенного вещества и растворителя, г/моль.

Например, $\chi_{KNO_3} = 0,02$.

3) Молярная концентрация вещества или молярность (символ C_B , единица измерения -моль/л, сокращенное обозначение - м) выражается числом моль растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_B = \frac{n_B}{V_{p-ра}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-ра}}, \quad (4)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

Например, $C_{H_2SO_4} = 0,12$ моль/л или $C_{H_2SO_4} = 0,12$ м.

4) Молярная концентрация эквивалентов вещества или нормальность (символ $C_{эк}(B)$, единица измерения – моль/л, сокращенное обозначение - н). Выражается числом моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_B}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V_{\text{р-ра}}}, \quad (5)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{эк}}(B)$ – молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

$$M_{\text{эк}}(B) = \frac{M_B}{Z_B},$$

где M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

Z_B – эквивалентное число, которое определяется

для кислот:

Z_B – основность кислоты,

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

для оснований:

Z_B – кислотность оснований,

$$M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль};$$

для солей:

$$Z_B = n \cdot B,$$

n – число атомов металла в молекуле соли;

B – валентность металла.

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}.$$

Например, $C_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0.15$ моль/л или $C_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0.15$ н.

Если два вещества (B_1 и B_2) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ (B_1 и B_2) и их объемы связаны соотношением:

$$n_{\text{эк}}(B_1) = n_{\text{эк}}(B_2), \quad (6)$$

$$C_{\text{эк}}(B_1) \cdot V_{B_1} = C_{\text{эк}}(B_2) \cdot V_{B_2}. \quad (7)$$

5) Моляльность вещества в растворе или моляльность раствора (символ $C_m(B)$, единица измерения – моль/кг) выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (например, воды)

$$C_m(B) = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{\text{р-тель}}}, \quad (8)$$

где m_B и $m_{\text{р-тель}}$ – масса соответственно растворенного вещества и растворителя, г.;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например, $C_m(\text{HNO}_3) = 0.2$ моль/кг.

6) Титр раствора вещества (символ T_B , единица измерения – г/см³) – это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества (m_B), содержащейся в 1 см³ раствора:

$$T_B = \frac{m_B}{V_{p-ра}}, \quad (9)$$

где $V_{p-ра}$ – объем раствора, см^3 ;

m_B – масса растворенного вещества, г.

Например, $T_{\text{KOH}} = 0,01 \text{ г/см}^3$.

Опыт 1 Приготовление водного раствора щелочи (NaOH)

Цель работы: приготовить раствор щелочи (NaOH) и вычислить его концентрации (ω_{NaOH} , C_{NaOH} , $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, T_{NaOH}).

Ход работы. Взять пинцетом одну гранулу кристаллической щелочи (NaOH) и взвесить на торсионных весах, после чего быстро перенести гранулу в мерную колбу емкостью 100 см^3 . В колбу налить приблизительно половину требуемого объема дистиллированной воды (около 50 см^3) и растворить в ней навеску щелочи, перемешивая содержимое колбы встряхиванием.

Довести объем колбы до метки, осторожно приливая воду небольшими порциями из склянки с дистиллированной водой. Когда до метки на шейке колбы останется 1 – 2 см, воду добавлять по каплям. Уровень жидкости отсчитывают по нижнему мениску, колбу при этом берут со стола за нижнюю часть и подносят на уровень глаз. Затем плотно закрыть ее пробкой (стеклянной притертой или резиновой) и несколько раз перевернуть вверх дном для полного перемешивания, придерживая пробку рукой. Зная навеску щелочи и объем раствора, рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи. Принять плотность раствора $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Опыт 2 Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора NaOH, полученного в опыте 1

Чистую бюретку ополоснуть раствором соляной кислоты ($C_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н}$), закрепить вертикально в штативе и заполнить ее этим раствором выше нулевого деления. Каучуковую трубку со стеклянным наконечником отогнуть вверх и, выливая раствор, заполнить им наконечник – носик бюретки, чтобы в нем не осталось пузырьков воздуха. Затем опустить уровень кислоты в бюретке до установления нижнего мениска ее на нулевом делении. При отсчете глаза наблюдающего должны быть на одном уровне с нижним краем мениска.

В три чистые колбы отмерить мерным цилиндром по 10 см^3 приготовленного в опыте 1 раствора NaOH. Мерный цилиндр следует предварительно ополоснуть этим раствором. К раствору NaOH в колбах прибавить по 2-3 капли метилоранжа. Колбу поставить на покрытое белой бумагой основание штатива под наконечник бюретки. Приступить к титрованию, прибавляя к раствору щелочи в колбе раствор соляной кислоты небольшими порциями, постоянно перемешивая раствор в колбе круговыми плавными движениями, не убирая колбу из-под носика бюретки. Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор в колбе не примет исчезающую розовую окраску. На этом титрование заканчивается.

По числу делений бюретки определить объем с точностью до 0,1 см³ раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи.

Повторить титрование еще два раза, начиная каждый раз отсчет от нулевого деления бюретки. При правильно проведенном титровании объемы раствора, пошедшего на титрование, не должны отличаться больше, чем на 0,2 см³. В случае плохой сходимости результатов титрование следует провести еще раз. Из трех объемов кислоты найти среднюю величину и использовать ее для расчета молярной концентрации эквивалента щелочи по формуле:

$$C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}} \quad (10)$$

Затем вычислить титр раствора щелочи по формуле:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/см}^3. \quad (.11)$$

Сравнить рассчитанные в опыте 1 молярную концентрацию эквивалента NaOH и титр с полученными в опыте 2. Вычислить абсолютную и относительную ошибки.

Абсолютная ошибка равна

$$\Delta = \left| C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}} - C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}} \right| \quad (12)$$

Относительная ошибка равна

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}$ - значение $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, полученное в опыте 1,

$C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}}$ - значение $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, полученное в опыте 2.

Аналогично рассчитывается Δ и ε для T_{NaOH} .

5.3. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. **Гомогенной реакцией** называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). **Гетерогенные реакции** протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

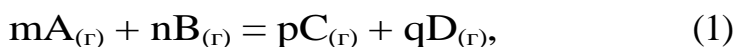
Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией (с), то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Единицы измерения скорости гомогенной реакции – моль/л·с.

Реакционным пространством гетерогенной реакции является площадь поверхности разделов фаз. Поэтому скорость гетерогенной реакции выражается в – моль/см²·с.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора. Для реакций с участием твердых веществ, скорость реакции зависит также и от степени измельчения, а для газов - от давления.

Скорость реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, согласно закону действия масс прямопропорционально произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Так, для гомогенной реакции, идущей в одну стадию и записанной в общем виде как



закон действия масс имеет следующее выражение:

$$V = Kc_A^m \cdot c_B^n, \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

где V- скорость гомогенной химической реакции;

K - константа скорости;

c_A и c_B – молярные концентрации реагирующих веществ A и B;

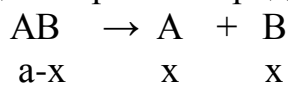
m, n- стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс.

Скорость химической реакции определяется путем изменения концентраций веществ, участвующих в лимитирующей стадии процесса (если реакция протекает в несколько стадий).

Скорость реакции является первой производной от концентрации по времени, а ее связь с концентрациями реагирующих веществ будет зависеть от порядка реакции.

Выражение для скорости реакции первого порядка



запишется в следующем виде:
$$V = \frac{dx}{d\tau} = K_1(a - x) \quad (2)$$

где K₁ - константа скорости реакции первого порядка при данной температуре;

a - начальная концентрация вещества АВ;

(a-x) - концентрация вещества АВ, через время τ.

После интегрирования получаем

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \text{ или } K_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°С скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ или } \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (4)$$

где V_{T_1} - скорость реакции при начальной температуре (T_1);

V_{T_2} - скорость реакции при конечной температуре (T_2);

γ - температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C .

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации и от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт.}}}{RT}} \quad (5)$$

где K - константа скорости реакции;

A - предэкспоненциальный множитель или фактор частоты;

e - основание натурального логарифма;

$E_{\text{акт.}}$ - энергия активации - избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для перехода в активное состояние, чтобы их соударения были эффективными, кДж/моль;

R - газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$;

T - абсолютная температура, K.

Уравнение Аррениуса для температур T_1 и T_2 может быть записано после преобразований в форме удобной для вычислений энергии активации:

$$E_{\text{акт.}} = 2,3R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \quad (6)$$

Константа скорости гетерогенной реакции определяется количеством жидкого или газообразного вещества (в молях), прореагировавшего на единице поверхности твердой фазы в единицу времени при концентрации жидкого или газообразного вещества, равной 1 моль/л.

Величина константы скорости гетерогенной реакции определяется по уравнению

$$K = \frac{n}{\tau cs}, \quad \left(\frac{\text{л}}{\text{см}^2 \text{мин}} \right) \quad (7)$$

где n - количество газообразного или жидкого вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в процессе реакции за время опыта, моль;

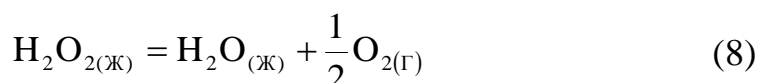
τ - продолжительность опыта, мин;

c - средняя концентрация жидкого или газообразного вещества, моль/л;

s - общая поверхность твердой фазы, см^2 .

Опыт 1 Кинетика разложения пероксида водорода.

Цель работы: определить значения константы скорости, энергии активации и температурного коэффициента скорости разложения пероксида водорода:



Работу выполняют два студента.

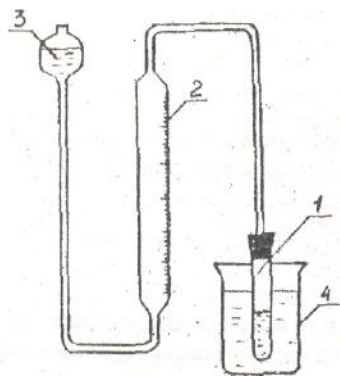


Рис. 1. Схема прибора для определения константы скорости

Ход работы. Исследования проводить при двух различных температурах. Одна группа студентов выполняет опыт при комнатной температуре, вторая – при температуре, на 20° выше комнатной. Температуру поддерживать постоянной в течение всего опыта и замерять точно с помощью термометра, помещенного в колбу или стакан с водой (4), где находится пробирка (1) с реагирующими веществами (рис.1). Проверить прибор на герметичность.

Установить на одном уровне жидкости в бюретке (2) и уравнительном сосуде (3). В пробирку (1) налить 5 см^3 $0,03\text{ М}$ раствора FeCl_3 (катализатор) и 1 см^3 $7,5\%$ -го раствора H_2O_2 . Быстро закрыть пробирку пробкой и, тщательно перемешав смесь, отметить время начала реакции. Одна группа студентов помещает пробирки в колбу без воды, другая - в стакан с теплой водой. По мере выделения кислорода уровень воды в газоизмерительной бюретке (2) будет понижаться. Замеры количества выделившегося кислорода необходимо проводить через 2,4,6,8 и 10 минут от начала реакции для комнатной температуры и через 1,2,3,4,5,6,7 минут - для температуры, на 20° выше комнатной. Замеры проводить при совмещении уровней воды в бюретке (2) и уравнительном сосуде (3).

Для завершения реакции перенести пробирку в стакан с горячей водой (60°C). Выдержать в нем реакционную смесь 10 минут до полного разложения H_2O_2 . Затем охладить пробирку до комнатной температуры и измерить объем выделившегося кислорода при полном разложении H_2O_2 , совместив уровни в бюретке (2) и уравнительном сосуде (3).

Результаты опыта занести в табл. 1.

Таблица 1

Время от начала реакции τ , мин	Количество выделившегося кислорода (x), см^3	Количество O_2 , выделившегося при полном разложении H_2O_2 a, см^3	$\lg \frac{a}{a-x}$	K
--------------------------------------	---	--	---------------------	---

Поданным таблицы 1, используя формулу (3), рассчитать значения $K_1, K_2, K_3, \dots K_n$, а затем - K_{cp} по формуле

$$K_{\text{cp}} = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + \dots + K_n}{n} \quad (9)$$

По средним значениям константы скорости K_{cp} при комнатной температуре (T_1) и температуре на 20°C выше комнатной (T_2), используя уравнение

$$E = 2,3R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \quad (10)$$

рассчитать значение энергии активации процесса разложения H_2O_2 .

Получив значения K_1 и K_2 , рассчитать температурный коэффициент скорости γ по уравнению

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (11)$$

Опыт 2. Кинетика гетерогенной реакции

Цель работы: Определить значения константы скорости энергии активации и температурного коэффициента гетерогенной реакции. Работу выполняют два студента.

Ход работы: Исследования проводятся при комнатной температуре и температуре выше комнатной на $20^\circ C$. Собрать прибор (см. рис. 2). В реакционную пробирку (1) налить 25 см^3 2 М раствора соляной кислоты. Проверить прибор на герметичность. Записать начальное показание уровня воды в бюретке (2) при соответствующем положении уравнительного сосуда (3). Поверхность цинковой пластинки предварительно измерить. Закрыть пробирку пробкой (5), прижав нить так, чтобы пластинка (6) погрузилась в раствор, не касаясь дна. Реакционную пробирку поместить в пустой стакан (4) (комнатная температура).

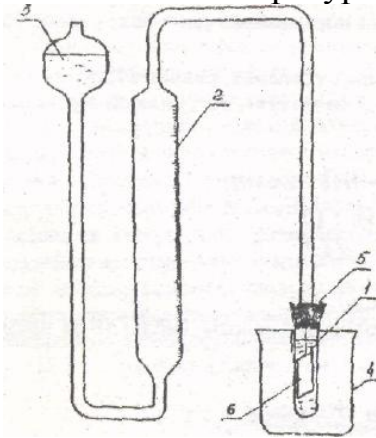


Рис. 5.2 Схема прибора для определения константы скорости гетерогенной реакции

Реакционную пробирку поместить в пустой стакан (комнатная температура) или в стакан с горячей водой и замерить количество выделившегося водорода через 10 минут. Замеры проводить при совмещении воды в бюретке и уравнительной колбе.

Экспериментальные данные:

s - общая поверхность цинковой пластинки, см^2 ;

V_{H_2} - объем водорода, выделившегося при условиях опыта, см^3 ;

p - атмосферное давление (по барометру), мм рт. ст.;

T - температура опыта (по термометру), К;

p_{H_2O} - давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм. рт. ст.;

Таблица 2

Температура, $^\circ C$	Давление, мм рт.ст.	Температура, $^\circ C$	Давление, мм рт.ст.
15	12,79	23	21,07
16	13,63	24	22,38
17	14,53	25	23,76
18	15,48	26	25,21

19	16,48	27	26,74
20	17,54	28	28,35
21	18,65	29	30,04
22	19,83	30	31,82

τ - продолжительность опыта, мин.

Полученный объем водорода V_{H_2} пересчитать на нормальные условия по объединенному уравнению газового состояния

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} \cdot T_0 (p - p_{H_2O})}{T \cdot p_0} \quad (12)$$

где V_0 - объем выделившегося водорода при нормальных условиях, см³;

P_0 - атмосферное давление при нормальных условиях, равное 760 мм.рт.ст.;

T_0 - температура при нормальных условиях, равная 273 К.

Рассчитать количество кислоты (в молях), вступившей в реакцию за время опыта:



$$n_{HCl} = 2 \cdot \frac{V_{0(H_2)}}{22400}$$

Определить концентрацию соляной кислоты (моль/л) за время опыта

$$c = \frac{c_{HCl(исх)} + c_{HCl(кон)}}{2} \quad (14)$$

где $c_{HCl(исх)}$, $c_{HCl(кон)}$ - исходная и конечная концентрации HCl, моль.

$$c_{HCl(исх)} = \frac{25 \cdot 2}{1000} = 0,05 \text{ моль / л} \quad (15)$$

$$c_{HCl(кон)} = c_{HCl(исх)} - n_{HCl}$$

Используя полученные данные, рассчитать константу скорости гетерогенной реакции (13) по уравнению (7).

По значениям константы скорости реакции при комнатной температуре (T_1) и температуре выше комнатной на 20⁰С (T_2), рассчитать значения энергии активации (10) и температурного коэффициента (11).

5.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.

При механической обработке материалов – резании, фрезеровании, шлифовании – широко применяются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).

Масляные и водосмешивающиеся СОЖ представляют собой эмульсию нефтяных масел в воде. Устойчивость эмульсий обуславливается наличием в

СОЖ поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Вода имеет высокое поверхностное натяжение ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$), равное 72,5 мДж/м², и поэтому плохо смачивает поверхность металлов. Снижение поверхностного натяжения воды при введении ПАВ приводит к улучшению процессов смачивания, растекания и моющего действия.

К ПАВ относятся органические вещества, состоящие из неполярной части - углеводородного радикала (R) и полярной части - полярных групп (-ОН, -СООН, -OSO₃H и др.)

Молекулы ПАВ самопроизвольно переходят из объема раствора на поверхность раздела фаз, ориентируясь полярными группами в водную фазу, неполярными - в воздушную фазу (процесс адсорбции). Адсорбция характеризуется количеством адсорбированного вещества на единице площади поверхности. Она обозначается буквой Γ и выражается в моль/м². Зависимость адсорбции на поверхности раздела фаз от концентрации ПАВ описывается уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) \quad (18.1)$$

где Γ - адсорбция, моль/м²;

C - равновесная концентрация ПАВ, моль/л;

$\frac{d\sigma}{dC}$ - поверхностная активность ПАВ (снижение поверхностного натяжения на единицу концентрации раствора).

Чем больше поверхностная активность и адсорбция ПАВ, тем выше смачивающая и моющая способность СОЖ и эффективность ее действия.

Поверхностное натяжение жидких растворов можно определить сталагмометрическим методом, который основан на определении массы капли жидкости, вытекающей из капилляра в момент ее отрыва. Масса отрывающейся капли пропорциональна величине поверхностного натяжения. Чем меньше масса капли, тем меньше поверхностное натяжение раствора, и наоборот.

Цель работы: изучить влияние концентрации поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение растворов и адсорбцию ПАВ.

Ход работы. Каждая пара студентов производит измерения поверхностного натяжения раствора с определенной концентрацией ПАВ.

Сталагмометр (рис. 18.1) закрепить вертикально в штативе. Нажав грушу, подсоединенную к верхнему капилляру сталагмометра, набрать в сталагмометр воду выше верхней отметки.

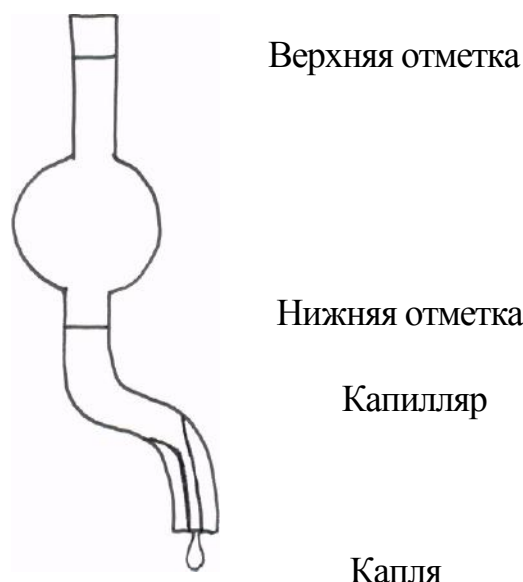


Рис.18.1 Схема сталагмометра.

Снять грушу и, дать возможность воде свободно вытекать из капилляра, Когда уровень воды совпадет с верхней меткой сталагмометра, начать отсчет капель. Когда уровень жидкости достигает нижней отметки, счет капель прекратить. Число капель воды (n_{H_2O}) записать в табл. 18.1. Опыт повторить три раза. Рассчитать среднее арифметическое значение числа капель воды. Аналогично определить число капель раствора поверхностно-активного вещества, вытекающего из сталагмометра (концентрация раствора и вид ПАВ задаются преподавателем). Опыт повторить три раза. Рассчитать среднее арифметическое значение числа капель раствора ПАВ $n_{cp(ПАВ)}$.

Таблица 18.1

Экспериментальные данные

№ п/п	Исследуемый раствор	$C_{ПАВ}$, моль/л	Число капель, n	Среднее арифметическое число капель n_{cp}	Поверхностное натяжение раствора σ , мДж/м ²

Расчет поверхностного натяжения раствора ПАВ ($\sigma_{ПАВ}$) произвести по формуле (18.2)

$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{H_2O} \frac{n_{cp(H_2O)}}{n_{cp(ПАВ)}} \quad (18.2)$$

Поверхностное натяжение воды (σ_{H_2O}) при 293 К принимается равным - 72,5 мДж/м²

На основании результатов определения поверхностного натяжения при разных концентрациях ПАВ, полученных всеми парами студентов, построить график зависимости $\sigma_{ПАВ} = f(C_{ПАВ})$ - изотерму поверхностного натяжения (рис. 18.2),

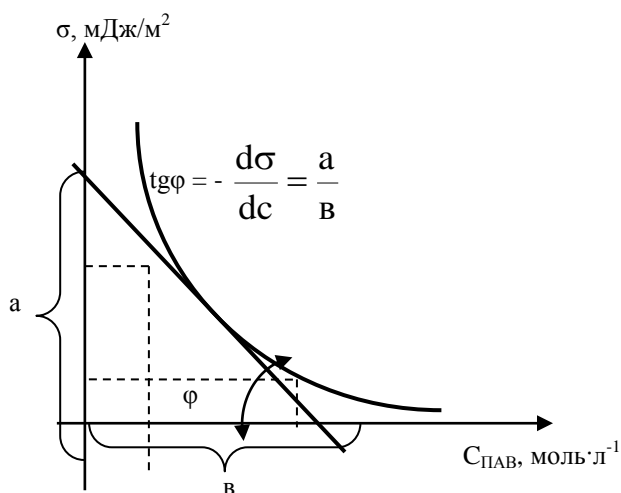


Рис. 18.2 Изотерма поверхностного натяжения

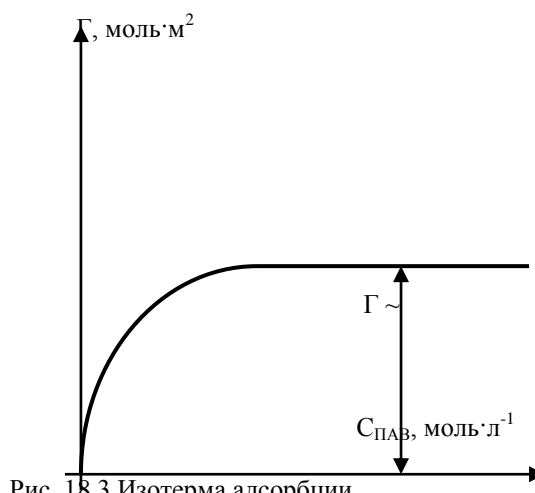


Рис. 18.3 Изотерма адсорбции.

По изотерме поверхностного натяжения каждой паре студентов определить графическим путем поверхностную активность ПАВ ($\frac{d\sigma}{dc}$) при заданной преподавателем концентрации. По уравнению (18.1) рассчитать величину адсорбции ПАВ при этой концентрации. По величинам адсорбции, полученным студентами всей подгруппы, построить график зависимости $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ - изотерму адсорбции (рис. 18.3) и определить предельное насыщение поверхности молекулами ПАВ (Γ_{\sim}).

5.5. Взаимная ограниченная растворимость жидкостей.

Цель работы. Изучить зависимость температуры расслоения от состава системы фенол-вода; построить диаграмму состояния данной системы и определить критическую температуру растворения.

Методика выполнения работы. В водяную баню, нагретую до 70°C, поочередно помещают пробирки, содержащие смеси воды и фенола разного состава. При непрерывном перемешивании нагревают смеси и отмечают температуру, при которой мутная смесь внезапно становится прозрачной. Это температура гомогенизации. Пробирку достают из бани и охлаждая ее на воздухе при постоянном перемешивании, определяют температуру, при которой смесь мутнеет, т.е. температуру гетерогенизации.

Разница между температурами гомогенизации и гетерогенизации не должна превышать 1°C. Среднее из полуденных значений дает температуру, при которой исследуемые вещества в данном соотношении растворимы друг в друге. Аналогичные операции проводятся со всеми выбранными составами. Если выбранная смесь при комнатной температуре гомогенна, то опыт начинают с охлаждения данной пробирки (вода + лед) и определяют температуру гетерогенизации (по появлению мути или выпадению кристаллов одного из компонентов). Затем, вынув пробирку из охлаждающей смеси, определяют температуру гомогенизации.

Результаты каждого опыта заносят в таблицу

t°С	Состав смеси							
Гомогенизации	1	2	3	4	5	6	7	8
Гетерогенизации								
Средняя								

По полученным данным строят диаграмму состояния в координатах: t средняя - состав и определяет критическую температуру растворения.

Пользуясь полученной диаграммой i, определяют состав равновесных фаз при температурах 40, 50, 60°С и исходный состав смеси в пробирке, обозначенной X.

5.6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Окислительно-восстановительная реакция состоит из полуреакций окисления и восстановления.

Вещество, которое принимает электроны, называется окислителем, а вещество, которое отдает электроны, – восстановителем.

Процесс, связанный с потерей электронов, называется окислением, а процесс, связанный с присоединением электронов, – восстановлением.

Так, в реакции



окисление: $\text{C}^0 - 4\text{e} = \text{C}^{+4}$,

восстановление: $\text{O}_2^0 + 4\text{e} = 2\text{O}^{-2}$,

Окислитель O_2 , восстановитель – C.

Суммарное число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем, поэтому стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительных реакций определяют, используя метод электронного баланса или метод электронно-ионного баланса.

Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (метод электронного баланса):

1. Написать формулы исходных веществ и продуктов реакций.
2. Определить элементы, которые меняют свою степень окисления.
3. Составить две полуреакции для окислителя и восстановителя и определить число

принятых и отданных электронов.

4. Найти наименьшее общее кратное (НОК) между числом принятых и отданных электронов и определить дополнительные множители (ДМ) к обеим полуреакциям.

5. Умножить дополнительные множители на соответствующие полуреакции и сложить их левые и правые части. Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение.

6. Если окислитель или восстановитель расходуется на получение других продуктов реакции, в которых степень окисления не меняется, то необходимо уточнить коэффициенты.

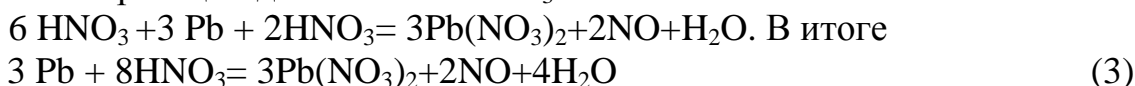
7. Уравнять число атомов водорода и кислорода.

Например,



	НОК	ДМ
восстановитель $\text{Pb}^0 - 2\text{e} = \text{Pb}^{+2}$	6	3
окислитель $\text{N}^{+5} + 3\text{e} = \text{N}^{+2}$		2
<hr/>		
$3 \text{Pb}^0 + 2 \text{N}^{+5} = 3 \text{Pb}^{+2} + 2 \text{N}^{+2}$		

Так как HNO_3 расходуется на получение не только 2 моль NO , но и 3 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, на образование, которых необходимо дополнительно 6 моль HNO_3 , в левую часть реакции добавляем 6 HNO_3 :



По закону эквивалентов $n_{\text{эк}}(\text{ок}) = n_{\text{эк}}(\text{вос})$.

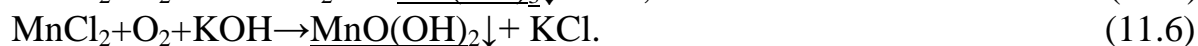
$$\frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{эк}}(\text{ок})} = \frac{m_{\text{вос}}}{M_{\text{эк}}(\text{вос})} \text{ или}$$

$$C_{\text{эк}}(\text{ок}) \cdot V_{\text{ок}} = C_{\text{эк}}(\text{вос}) \cdot V_{\text{вос}}. \quad (4)$$

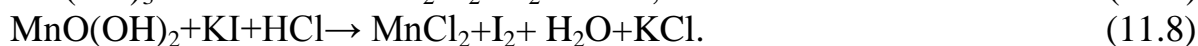
Молярная масса эквивалента окислителя равна молярной массе окислителя, деленной на число электронов, принятых одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалента восстановителя равна молярной массе восстановителя, деленной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или принимать разное количество электронов, то молярная масса его эквивалентов может иметь разные значения. Так, например, KMnO_4 ($M_{\text{KMnO}_4} = 158,0$ г/моль) в зависимости от среды восстанавливается по-разному. В кислой среде $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} = \text{Mn}^{+2}$, в нейтральной $\text{Mn}^{+7} + 3\text{e} = \text{Mn}^{+4}$ и в щелочной $\text{Mn}^{+7} + 1\text{e} = \text{Mn}^{+6}$. Поэтому молярные массы эквивалентов для KMnO_4 будут равны его молярной массе, деленной соответственно на 5; 3 и 1, т.е. 31,6 г/моль, 52,7 г/моль и 158,0 г/моль.

Так, определение растворенного в воде кислорода основано на окислении Mn^{+2} в щелочной среде растворенным кислородом по реакциям:



При подкислении полученного раствора гидроксиды марганца (III) и марганца (IV) окисляют иодид калия и растворяются:



Количество выделившегося иода (уравнения реакций 11.7, 11.8) эквивалентно количеству растворенного в воде кислорода. Свободный иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Цель работы: Определить содержание растворенного в воде кислорода методом окислительно-восстановительного титрования.

Ход работы: В три колбы отмерить мерным цилиндром по 40 см³ воды. К воде последовательно добавить из бюреток 0,5 см³ 10 н раствора гидроксида калия (KOH), 0,5 см³ насыщенного раствора иодида калия (KI) и 0,5 см³ 45 % масс. раствора MnCl₂·4 H₂O. Закрыть колбы пробками и тщательно перемешать полученные растворы. Затем подкислить раствор добавлением 5 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1), вновь перемешать и поставить на 3 минуты в темное место для завершения образования иода по реакциям (11.5-11.8). Выделившийся иод в трех колбах оттитровать 0,01н раствором тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃) до исчезновения желтой окраски свободного иода:



Определить средний объем тиосульфата натрия $V_{\text{ср}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$, ушедший на титрование.

Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях (5-9) методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По среднему объему тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, вычислить содержание кислорода, растворенного в воде.

По закону эквивалентов:

$$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк}}(\text{I}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

$$\text{Так как } n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{эк}}(\text{O})} \text{ и } n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V_{\text{ср}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ то}$$

$$m_{\text{O}_2} = M_{\text{эк}}(\text{O}) V_{\text{ср}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \quad (10)$$

где m_{O_2} – масса растворенного в воде кислорода, г;

$V_{\text{ср}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ – средний объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, л;

$C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалентов Na₂S₂O₃, моль/л;

$M_{\text{эк}}(\text{O})$ – молярная масса эквивалента кислорода, равна 8 г/моль.

Содержание кислорода, растворенного в воде определить по формуле:

$$X = \frac{m_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000, \text{ мг/л.} \quad (11)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем пробы воды, равный 0,04 л.

5.7 Гальванические элементы. Коррозия металлов

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием агрессивных сред. По механизму взаимодействия металлов с

агрессивными средами коррозию можно разделить на два типа: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие непосредственного взаимодействия их с сухими агрессивными газами O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O (газовая коррозия), или с агрессивными компонентами в жидких неэлектролитах, например в нефтепродуктах (коррозия в неэлектролитах).

При контакте металла с водой, растворами электролитов, влажными газами, наблюдается электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов.

Процессы, протекающие при электрохимической коррозии:

анодные: $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$

катодные: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ - водородная деполяризация;

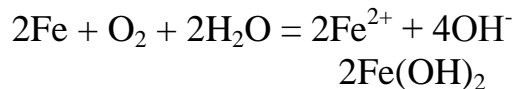
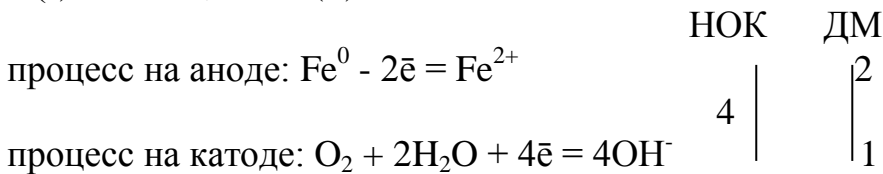
$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$

кислородная деполяризация.

$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$

Например, схема коррозионного ГЭ, составленного из железа ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V$), частично покрытого оловом ($\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14V$) в атмосферных условиях, имеет вид:

A(-) Fe/ H_2O , O_2 /Sn (+)K:



Вторичный процесс: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ – суммарная реакция процесса коррозии.

Количественно скорость коррозии характеризуется следующими показателями коррозии:

- **весовой показатель** $K_m = \frac{\Delta m_{Me}}{S \cdot \tau}$, г/м²·ч, (6.1)

где Δm_{Me} – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

S – площадь поверхности металла, м²;

τ – продолжительность коррозии, ч.

- **объемный показатель** $K_v = \frac{V}{S \cdot \tau}$, см³/м²·ч, (6.2)

где V – объем газа, выделяющегося (H_2) или поглощенного (O_2) при коррозии, см³;

Объемный и весовой показатели связаны уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{эк}(Me)} \cdot V_{M_{эк}(газа)}, \quad (6.3)$$

где $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ – молярная масса эквивалента металла, который подвергается коррозии, г/моль;

$V_{M_{\text{эк}}(\text{газа})}$ – эквивалентный объем газа, выделяющегося (H_2) или поглощенного (O_2) при коррозии металла, $\text{см}^3/\text{моль}$.

- **глубинный показатель** $\Pi = \frac{\delta}{\tau}$, мм/год, (6.4)

где δ – глубина проникновения коррозии в металл, мм;

τ – продолжительность коррозии, год.

Весовой и глубинный показатели коррозии связаны уравнением:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho_{\text{Me}}}, \text{ мм/год} \quad (6.5)$$

где ρ_{Me} – плотность металла, подвергающегося коррозии, г/см^3 ;

8760 – среднее число часов в году.

Цель работы. Определить скорость коррозии стали в растворе серной кислоты.

Ход работы. Образец стали (сплав железа с углеродом) зачистить наждачной бумагой, измерить его площадь (S'), поместить в стакан, прилить указанный преподавателем объем 2н серной кислоты и оставить на 10 мин.

Стальная пластинка подвергается электрохимической коррозии, причем анодными участками являются участки железа, а катодными – участки карбида железа (Fe_3C).

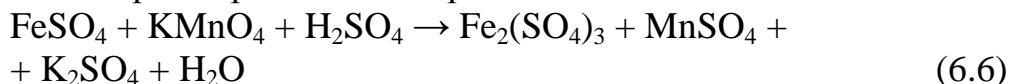
Схема коррозионного гальванического элемента:

A (–) $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ (+) K.

Написать уравнения электродных процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

По истечении 10 мин стальную пластинку извлечь из стакана. Отобрать в три колбы для титрования по 20 см^3 образовавшегося раствора FeSO_4 . Пробы оттитровать 0,01н раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Записать объемы титранта, пошедшие на титрование каждой пробы V_1 , V_2 , V_3 .

При титровании идет реакция



Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По данным титрования рассчитать массу железа, растворившегося в серной кислоте, следующим образом:

По закону эквивалентов:

$$\frac{m'(\text{Fe}^{2+})}{M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{сп}}(\text{KMnO}_4)$$

где $m'(\text{Fe}^{2+})$ – масса Fe^{2+} в 20 см^3 раствора, г.

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$ -молярная масса эквивалентов Fe^{2+} в процессе ($\text{Fe}^{2+} - 1e = \text{Fe}^{3+}$),
равная $\frac{M(\text{Fe}^{2+})}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль}$.

$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ - молярная концентрация эквивалентов KMnO_4 , равная 0,01 моль/л;

$$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} - \text{средний объем раствора } \text{KMnO}_4,$$

израсходованного на титрование, л.

Отсюда, $m'(\text{Fe}^{2+}) = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$.

Далее по пропорции находим массу железа $m(\text{Fe}^{2+})$ образовавшегося в первоначально взятом объеме серной кислоты $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, см^3 .

$$m'(\text{Fe}^{2+}) - 20 \text{ см}^3.$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) - V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Отсюда } m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m'(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}, \text{ г}$$

Так как $m(\text{Fe}^{2+}) = \Delta m_{\text{Fe}}$, по полученным экспериментальным данным рассчитать весовой показатель по формуле (12.1), объемный показатель по формуле (12.3), глубинный показатель коррозии по формуле (12.5).

Экспериментальные данные

Δm_{Fe} - масса растворившегося железа, г;

S – площадь поверхности металла ($S = 2S'$), м^2 ;

τ – время коррозии, ч;

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M(\text{Fe})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль};$$

$V_{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$ - объем молярной массы эквивалентов водорода, равный 11200 $\text{см}^3/\text{моль}$;

ρ_{Fe} – плотность стали, равная $7,9 \text{ г/см}^3$.

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Таблица 12.1

Классификация металлов по коррозионной стойкости (ГОСТ-13819-66)

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Понижено стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

Цель работы. Определить скорость коррозии стали в растворе серной кислоты.

Ход работы. Образец стали (сплав железа с углеродом) зачистить наждачной бумагой, измерить его площадь (S'), поместить в стакан, прилить указанный преподавателем объем 2н серной кислоты и оставить на 10 мин.

Стальная пластинка подвергается электрохимической коррозии, причем анодными участками являются участки железа, а катодными – участки карбида железа (Fe_3C).

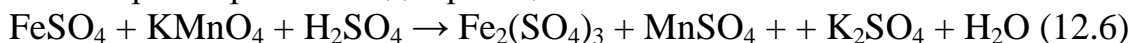
Схема коррозионного гальванического элемента:

A (–) $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ (+) K.

Написать уравнения электродных процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

По истечении 10 мин стальную пластинку извлечь из стакана. Отобрать в три колбы для титрования по 20 см³ образовавшегося раствора FeSO_4 . Пробы оттитровать 0,01н раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Записать объемы раствора KMnO_4 , пошедшие на титрование каждой пробы (V_1 , V_2 , V_3).

При титровании идет реакция



Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По данным титрования и по закону эквивалентов рассчитать массу железа, растворившегося в серной кислоте:

$$n_{\text{эк}}(\text{Fe}) = n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{эк}}(\text{Fe})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{сп}}(\text{KMnO}_4).$$

где $m_{\text{Fe}}^{'}$ - масса Fe в 20 см³ раствора, г.

$M_{\text{эк}}(\text{Fe})$ -молярная масса эквивалентов Fe в процессе

$(\text{Fe}^{2+} - 1e = \text{Fe}^{3+})$, равная $\frac{M(\text{Fe})}{1} = \frac{56}{1} = 56$ г/моль.

$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ - молярная концентрация эквивалентов KMnO_4 , равная 0,01 моль/л;

$V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$ - средний объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, л.

Отсюда, $m_{\text{Fe}}^{'} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe})$.

Далее по пропорции находим массу железа m_{Fe} , растворившегося в первоначально взятом объеме серной кислоты $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, см³.

$m_{\text{Fe}}^{'}$ — 20 см³.

m_{Fe} — $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Отсюда $m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}^{'} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}$, г

Так как $m_{\text{Fe}} = \Delta m_{\text{Fe}}$, то по полученным экспериментальным данным можно рассчитать весовой (по формуле 12.1), объемный (по формуле 12.2), и глубинный (по формуле 12.3) показатели коррозии.

Экспериментальные данные

Δm_{Fe} - масса растворившегося железа, г;

S – площадь поверхности металла ($S = 2S^{'}$), м²;

τ – время коррозии, ч;

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{2} = \frac{56}{2} = 28$ г/моль, так как при растворении Fe в H_2SO_4

степень окисления Fe изменяется

$(\text{Fe}^0 - 2e = \text{Fe}^{2+})$

$V_{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$ - объем молярной массы эквивалентов водорода, равный 11200 см³/моль;

ρ_{Fe} – плотность стали, равная 7,9г/см³.

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

5.8. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через расплавы или растворы электролитов.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза (электролизер) состоит из двух электродов, погруженных в расплав или раствор электролита. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока.

При прохождении тока через расплав электролита катионы электролита под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются, анионы перемещаются к аноду и окисляются.

В водных растворах, кроме ионов самого электролита, находятся также молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде, а также ионы H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой. В этом случае при электролизе возможны конкурирующие реакции. Критерием, определяющим преимущество того или иного электрохимического процесса, служит величина стандартного электродного потенциала соответствующих равновесных систем. Чем выше потенциал, тем легче восстанавливается окисленная форма системы, а чем он ниже, тем легче окисляется восстановленная форма. Таким образом, характер катодного процесса (таблица 13.1) при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов. При рассмотрении анодных процессов (таблица 13.2) следует иметь в виду, что материал анода в процессе электролиза также может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным, растворимым анодом. Если анод инертный (C, Pt, Au), то на аноде в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот – Cl^- , Br^- и др., затем гидроксид ионы OH^- и в последнюю очередь – молекулы воды. Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др.) в водных растворах окисляться на аноде не могут, т.к. имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода из воды.

Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея:

1. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы вещества, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.
2. Масса вещества выделяющегося на электродах или разлагающегося при электролизе прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:

$$m_B = \frac{M_{\text{эк(В)}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где m_B – масса вещества, выделяющегося на электроде, г;

$M_{\text{эк(В)}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока, А.

τ – время электролиза, сек (час);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, если τ – с, и 26,8 А·ч/моль, если τ – час.

Отношение массы вещества, фактически выделившегося на электродах ($m_{(B)факт.}$), к теоретически возможному ($m_{(B)}$) называется выходом по току (ВТ).

$$ВТ = \frac{m_{(B)факт.}}{m_{(B)}} 100, \%$$

Таблица 1

Схемы протекания катодных процессов

Электродный потенциал процесса восстановления	$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 < -1,4В$	$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 = -1,4...0, В$	$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 > 0$
Группы катионов металлов	$Li^+, Rb^+, K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{2+}$	$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$	$Sb^{3+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$
Катодный процесс	$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$	$Me^{n+} + n\bar{e} = Me$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ pH ≥ 7 $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ pH < 7	$Me^{n+} + n\bar{e} = Me$
Описание процесса	Восстанавливаются только молекулы воды, а ионы металлов остаются в катодите	Одновременно восстанавливаются и ионы металлов, и молекулы воды	Восстанавливаются только ионы металла Me^{n+}

Таблица.2

Схемы протекания анодных процессов

Вид анода	Инертный анод (C, Pt, Au)		Растворимый металлический анод
Электродный потенциал процесса окисления	$\varphi_{A/A^{n-}}^0 < +1,5В$	$\varphi_{A/A^{n-}}^0 > +1,5В$	
Вид анионов	Анионы бескислородных кислот (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} и др. (кроме F $^-$))	Анионы кислородсодержащих кислот ($SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}$ и др.)	-
Анодный процесс	$A^{n-} - n\bar{e} = A$	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$ pH ≤ 7 $4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$ pH > 7	$Me - n\bar{e} = Me^{n+}$

Описание процесса	Окисляются только анионы бескислородных кислот	Окисляются только молекулы воды или OH^- - ионы ($\text{pH} > 7$). Анионы кислородсодержащих кислот не окисляются и остаются в анолите	Окисляется только металл анода
-------------------	--	---	--------------------------------

Медные покрытия широко применяются в электронной промышленности для получения печатных плат и других целей. Нанесение медных покрытий производится из водных растворов медьсодержащих электролитов путем проведения электролиза с растворимыми медными анодами.

Электролиз проводится в растворе простой или комплексной соли меди. В электролит вводится кислота для предотвращения гидролиза соли меди и уменьшения сопротивления электролита.

Цель работы: Получить медное покрытие, рассчитать выход по току, толщину покрытия и скорость осаждения меди.

Ход работы: В стакан электролизера залить раствор электролита, содержащий 200 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 50 г H_2SO_4 на 1 л воды.

Взять металлическую пластинку, измерить и записать ее размеры. Рассчитать площадь пластинки. Поверхность пластинки тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть водой, обезжирить ацетоном и высушить. Высушенную пластинку взвесить и записать ее массу (m_1).

Закрепить пластинку на крышке электролизера. Собрать электролизер. Подключить пластинку к отрицательному полюсу источника постоянного тока (катод). Подключить медную пластинку к положительному полюсу источника тока (анод). После проверки преподавателем правильности сборки схемы включить источник питания и отрегулировать такую силу тока, чтобы плотность тока составила 100-200 mA/cm^2 . Проводить электролиз в течение 10 мин.

По окончании электролиза отключить источник питания, разобрать электролизер, промыть электроды водой, вынуть катод, высушить его и взвесить (m_2).

Составить схему электролиза. Написать уравнение анодного и катодного процессов. Рассчитать теоретическую величину массы выделившейся на катоде меди

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{M_{\text{экв}(\text{Cu})} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad (1)$$

где: $m_{(\text{Cu})}$ – масса меди, г;

$M_{\text{экв}(\text{Cu})}$ – молярная масса эквивалента меди, г/моль;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Вычислить фактическую величину массы выделившейся на катоде меди $m_{\text{факт}}$ как разность масс катода после проведения электролиза (m_2) и до проведения электролиза (m_1).

$$m_{(\text{Cu})\text{факт}} = m_2 - m_1 \quad (2)$$

Рассчитать процент выхода меди по току

$$\eta = \frac{m_{(\text{Cu})\text{факт}}}{m_{(\text{Cu})}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

Рассчитать толщину покрытия

$$h = \frac{m_{(\text{Cu})\text{факт}}}{S \cdot \rho_{\text{Cu}}} \quad (4)$$

где: h - толщина покрытия, см;

S - площадь поверхности образца, см^2 ;

ρ_{Cu} - плотность меди ($8,96 \text{ г/см}^3$).

Рассчитать скорость осаждения меди

$$v = \frac{h \cdot 10^4}{\tau} \quad (5)$$

где: v - скорость осаждения, мкм/мин ;

h - толщина покрытия, см;

τ - время осаждения, мин.

5.9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕДНОГО СПЛАВА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В настоящее время в качестве конструкционных материалов чаще всего используются сплавы, которые обладают более высокой прочностью, твердостью и коррозионной стойкостью, чем чистые металлы. Из сплавов цветных металлов широкое распространение получили сплавы на основе меди: латуни - сплавы меди с цинком, бронзы - сплавы меди с оловом (оловянистые бронзы), с алюминием (алюминиевые бронзы), со свинцом (свинцовистые бронзы).

В табл. 14.1; 14.2 приведены составы промышленных латуней и алюминиевых бронз.

Таблица 14.1

Состав обыкновенных α -латуней (ГОСТ 15527-70)

Марка	Химический состав, %	
	медь	цинк
Л 96	95-97	2,5-4,5
Л 90	88-91	8,5-11,5
Л 85	84-86	13,5-15,5
Л 80	79-81	18,5-20,5
Л 70	69-72	27,5-30,5
Л 62	60,5-63,5	36,0-39,0

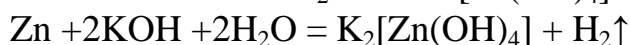
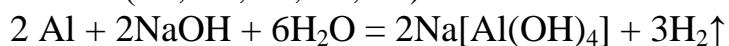
Таблица 14.2

Состав алюминиевых бронз (ГОСТ 1048-70)

Марка сплава	Химический состав, %		
	медь	алюминий	прочие
БрА5	94-96	4-5	-
БрА7	92-94	6-7	-
Бр А Му 9-2	88-90	8-10	1,5-2,56 Mn
БрА Му	87-89	9-11	1,5-2% Mn

Состав бинарного сплава, один из компонентов которого растворяется в кислотах или щелочах, а другой - не растворяется, можно определить экспериментально газометрическим методом по объему выделяемого при растворении газа.

С водными растворами щелочей при обычных условиях способны взаимодействовать металлы, оксиды которых обладают амфотерными свойствами (Be, Zn, Al, Sn, Pb):



Характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от температуры, концентрации, состава кислоты и восстановительных свойств металлов. Восстанавливать ионы водорода из разбавленных кислот способны металлы, электродных потенциал которых меньше потенциала водородного электрода ($\varphi^0 < 0$):

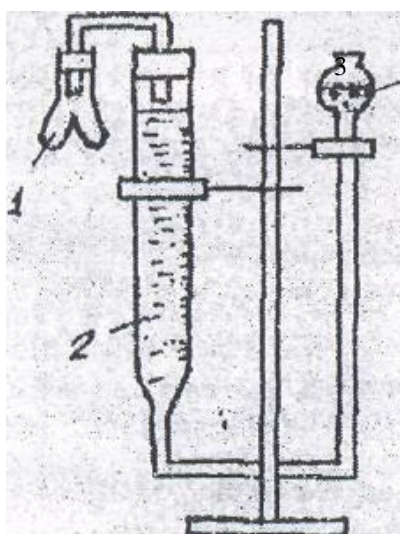
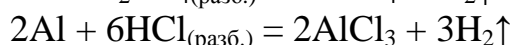
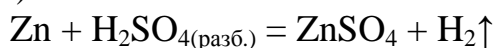


Рис.1 Схема установки

Цель работы: определить состав бинарного медного сплава и его марку.

Ход работы: Получить у лаборанта навеску тонкоизмельченного сплава и засыпать его через воронку в одно колено сухой двухколенной пробирки (1) (рис. 14.1). В другое колено по указанию преподавателя налить 2-3 мл раствора H_2SO_4 (1:1) или 20 % -го раствора NaOH. Пробирку присоединить к прибору, состоящему из измерительной бюретки (2) и уравнительного сосуда (3). Проверить прибор на герметичность.

Для этого необходимо поднять уравнильный сосуд на 20-25 см выше верхнего края бюретки. Если уровень воды в бюретке остается постоянным, то прибор герметичен. Привести положение менисков воды бюретке и уравнильном сосуде к одному уровню и записать уровень воды в бюретке по нижнему мениску с точностью до 0,1 мл (V_1). Осторожно перелить раствор кислоты или щелочи в колено пробирки с навеской сплава и поместить пробирку в стакан с водой, нагретой до температуры 80-90⁰С. Когда реакция растворения закончится, поместить пробирку в стакан с водой комнатной температуры и охладить её в течение 2-3 минут. При помощи уравнильного сосуда совместить положение менисков воды в бюретке и уравнильном сосуде и записать конечный уровень воды в бюретке (V_2).

Экспериментальные данные:

m - масса сплава, г;

V_1 - исходный уровень воды в бюретке, мл;

V_2 - конечный уровень воды в бюретке, мл;

t° - температура опыта, С (по термометру);

p - атмосферное давление, мм. рт. ст. (по барометру) ;

P_{H_2O} - давление паров воды при температуре опыта, мм рт. ст. (см. табл. 2.1).

Составить уравнение растворения одного металла из сплава в растворе кислоты или щелочи.

Рассчитать объем выделившегося водорода

$$V_{H_2} = V_2 - V_1$$

Привести объем водорода к нормальным условиям:

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} \cdot T_0 \cdot (P - P_{H_2O})}{T \cdot P_0} = \frac{V_{H_2} \cdot 273(P - P_{H_2O})}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ см}^3$$

Используя закон эквивалентов, рассчитать массу растворенного металла

$$\frac{m_{(Me)}}{V_{0(H_2)}} = \frac{M_{эк(Me)}}{V_{M_{эк}(H)}}; \quad m_{(Me)} = \frac{V_{0(H_2)} \cdot M_{эк(Me)}}{V_{M_{эк}(H)}}$$

где $M_{эк(Me)}$ – молярная масса эквивалента растворенного металла.

Рассчитать массовую долю растворенного металла в сплаве

$$\omega_{Me} = \frac{m_{(мет)}}{m_{(спл.)}} \cdot 100\%$$

Узнать у преподавателя содержание определяемого металла в сплаве и рассчитать абсолютную и относительную ошибку эксперимента.

По табл.14.1 и по табл.14.2 определить марку сплава.

6. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

6.1 Первый рубежный контроль (РК-1)

В-1

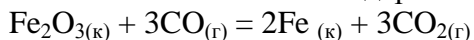
РК-1

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. Плотность 22%-го водного раствора серной кислоты 1,155 г/см³. Рассчитать:
 - а) молярную концентрацию, б) молярность, в) молярную долю кислоты в растворе.

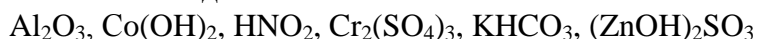
3. Используя стандартные энтальпии следующих реакций:



Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:



4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



б) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.

5. Определить титр раствора вещества, если в 100 см^3 раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты

6. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$

В-2

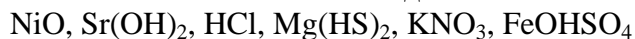
РК-1

1. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.

2. При взаимодействии 2,8 г технического карбоната стронция с HCl выделилось 450 см^3 CO_2 , собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 291 К и давлении 745,48 мм рт.ст. Давление паров воды при 291 К равно 15,48 мм рт.ст. Определить содержание SrCO_3 в техническом карбонате стронция в процентах.

3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 3 литров раствора, содержащего 8% (масс.) безводной соли. Плотность 8%-го раствора SnCl_2 равна $1,073 \text{ г/см}^3$.

4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



б) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид меди (II), гидроортофосфат натрия, сернистая кислота, хлорид дигидроксохрома (III).

5. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

6. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) равна $(-1789,79) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-3

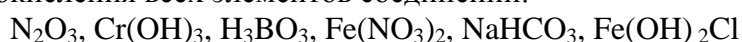
РК-1

1. Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора, титр раствора вещества.

2. Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат свинца (13 г) и оксид свинца, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 50 г ортофосфата свинца. Составить уравнения реакций.

3. При растворении в воде 10,1 г безводного Na_2HPO_4 выделилось 1681 Дж, а при растворении в воде 10,3 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 1867 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



б) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).

- Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 600 см³ 0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием FeCl₃ протекает по уравнению:

$$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} = \text{FeOHCl}_2 + \text{NaCl}.$$
- Можно ли восстановить водородом оксид кальция, оксид железа (II) и оксид меди (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-4**РК-1**

- Изобарный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
- Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,63 г до 0,43 г. Определить объем (см³) выделившейся парообразной воды при 150⁰С и давлении 98 кПа.
- Определить объем 20%-го раствора серной кислоты плотностью 1,139 г/см³, необходимого для приготовления 2 л 0,5 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
- 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 As_2O_5 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 , Al_2S_3 , NaH_2PO_4 , CuOHNO_3
 2) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.
- Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 10 г нитрата бария.
- Рассчитать изменения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{CuO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$

В-5**РК-1**

- Методы определения молярных масс газообразных веществ. Парциальное давление газа. Закон Дальтона.
- Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 2 литров раствора, содержащего 4% (масс.) безводной соли. Плотность 4%-го раствора Na_2SO_4 равна 1,035 г/см³.
- Известны изменения стандартных энтальпий следующих реакций:
 а) $2\text{Al}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$ $\Delta_f H^\circ(298\text{K}) = -1676 \text{ кДж}$
 б) $2\text{SO}_{3(\text{г})} = 2\text{S}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})}$ $\Delta_f H^\circ(298\text{K}) = 791,6 \text{ кДж}$
 в) $\text{Al}_{(\text{к})} + 3/2\text{S}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 1/2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$ $\Delta_f H^\circ(298\text{K}) = -1717 \text{ кДж}$
 Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cr_2O_3 , AgOH , HF , NiS , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, LiHCO_3
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид азота (V), гидроксид меди (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксоалюминия.
- Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 500 см³ 0,2 М водного раствора серной кислоты.
- Стандартная энтальпия реакции сгорания пропана (C_3H_8) равна (-2220,03) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания пропана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-6**РК-1**

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. Определить объем 20%-го раствора хлорида железа (III) плотностью $1,182 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
3. При растворении в воде 10,1 г безводного CaCl_2 выделилось 6908 Дж, а при растворении в воде 21,9 г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 1910 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Fe_2O_3 , HClO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{HS})_2$, FeOHNO_3 , K_2SO_3
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хрома (VI), гидроксид железа (III), сульфат никеля (II), гидрокарбонат магния.
5. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.
6. Можно ли восстановить алюминием оксид кальция, оксид хрома (III) и оксид марганца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-7**РК-1**

1. Растворы. Молярная концентрация; молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества. Моляльность.
2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,76 до 0,6 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 99,2 кПа.
3. Найти массу ацетилена (C_2H_2), при полном сгорании которого до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 10 л воды от температуры 20 до 50°C . Молярную теплоемкость воды принять равной $75,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$. КПД теплового агрегата составляет 40%.
4. а). Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CrO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HPO_3 , MnCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид гидроксожелеза (III), сульфат бария.
5. Определить титр раствора вещества, если в 150 см^3 раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия
6. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния, оксид олова (II) и оксид ртути (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-8**РК-1**

1. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
2. При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось $400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$, собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 283K и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 K равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание BaCO_3 в техническом карбонате бария в процентах.

3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1 литра раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна $1,082 \text{ г/см}^3$.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cl_2O_7 , H_2SO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, MgOHNO_3 , KHCO_3
 б). Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид серы (IV), гидроксид лития, ортофосфорная кислота, гидросульфат кобальта (II).
5. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 14 г гидроксида натрия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания этана (C_2H_6) равна $(-1426,64) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнение сгорания этана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-9**РК-1**

1. Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. Плотность 10%-го водного раствора хлорида магния равна $1,084 \text{ г/см}^3$. Рассчитать:
 а) молярную концентрацию, б) молярность, в) молярную долю соли в растворе.
3. При растворении в воде 10 г безводного CuSO_4 выделилось 4171 Дж, а при растворении в воде 5 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 234,8 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_5 , NaOH , HBr , K_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, FeOHCl
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).
5. Определить массу хлорида алюминия, содержащуюся в 200 см^3 0,1 н раствора хлорида алюминия, если реакция с участием AlCl_3 протекает по уравнению:
 $\text{AlCl}_3 + \text{KOH} = \text{AlOHCl}_2 + \text{KCl}$.
6. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:
 $2\text{PbO}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$

В-10**РК-1**

1. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
2. При взаимодействии 1,3 г технического карбоната магния с HCl выделилось 350 см^3 CO_2 , собранного надводным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 298 К и давлении 763,76 мм рт.ст. Давление паров воды при 298К равно 23,76 мм рт.ст. Определить содержание MgCO_3 в техническом карбонате магния в процентах.
3. Определить объем 20%-го раствора сульфата натрия плотностью $1,10 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Ag_2O , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$, FeOHBr_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хрома (III), ортокремниевая кислота, нитрат гидроксожелеза (II), дигидроортофосфат калия..
5. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 200 см^3 5% -ного раствора плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$?

6. Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV), хлорид алюминия, и хлорид кальция до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-11**РК-1**

1. Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора, титр раствора вещества.
2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 1,4 до 0,9г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 200°C и давлении 95,6 кПа.
3. При растворении в воде 13,6 г безводного BaCl_2 выделилось 685 Дж, а при растворении в воде 12 г кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 990 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HCl , K_2S , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, FeOHNO_3
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид кальция, гидроксид никеля (II), ортофосфат магния, гидрокарбонат стронция.
5. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 500 см^3 0,2 М водного раствора гидроксида калия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) равна (-1192,86) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания этиленгликоля и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-12**РК-1**

1. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
2. Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат стронция (66 г) и оксид стронция, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 300 г ортофосфата стронция. Составить уравнения реакций.
3. Определить объем 38%-го раствора хлороводородной кислоты плотностью $1,189 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 1,3 л 2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NaHS , AlOHCl_2
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
5. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетилена (C_2H_2) равна (-1300 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетилена и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-13**РК-1**

1. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.
2. Плотность 10%-го раствора хлорида алюминия равна $1,09 \text{ г/см}^3$. Рассчитать: а)
молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

3. Найти массу метана (CH_4), при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 л воды от 15 до 100°C. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 42%.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 BeO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{HSO}_3)_2$, FeOHCl_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид кальция, гидроксид аммония, азотная кислота, гидрокарбонат магния.
5. Определить титр раствора вещества, если в 170 см³ раствора содержится 0,1 моль сульфида калия..
6. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:
 $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

В-14**РК-1**

1. Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,74 до 0,36г. Определить объем (см³) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 98,5 кПа.
3. Определить объем 30%-го раствора азотной кислоты плотностью 1,180 г/см³, необходимого для приготовления 2 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_5 , KOH , HNO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CrOHBr_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид железа (II), гидроксид кобальта (II), метафосфорная кислота, хлорид дигидроксожелеза (III).
5. Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 450 г раствора содержится 20 г гидроксида калия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания бутана (C_4H_{10}) равна (-2871,69) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания бутана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-15**РК-1**

1. Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кальция (26 г) и оксид кальция, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 110 г ортофосфата кальция. Составить уравнения реакций.
3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 5литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора CuSO_4 равна 1,107 г/см³.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 FeO , CsOH , H_2CO_3 , NiSO_4 , KHS , $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди(II).

5. Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см^3 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием CrCl_3 протекает по уравнению:

$$\text{CrCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Cr(OH)}_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}.$$
6. Можно ли восстановить водородом оксид натрия, оксид железа (III) и оксид ртути (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-16**РК-1**

1. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
2. Определить количество молей воды в формуле кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,74 до 0,36г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 98,5 кПа.
3. Определить объем 20%-го раствора хлорида железа (III) плотностью $1,182 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_3 , Cr(OH)_3 , H_3BO_3 , $\text{Fe(NO}_3)_2$, NaHCO_3 , $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
5. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.
8. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) равна (-1789,79 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.

6.2. Второй рубежный контроль (РК-2)**РК - 2****В - 1**

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
2. Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
3. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при 18°C . Плотность раствора равна $1,010 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.
4. Энергия активации некоторой реакции равна 80 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 350 К ?
5. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 800 г раствора. $\Xi_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$
6. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HNO_3 ; б) 0,5М LiOH .
7. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
 а) хлорида алюминия (AlCl_3),
 б) карбоната натрия (Na_2CO_3)
 и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 2**

- 1 Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
- 2 Ионное произведение воды. pH растворов. Произведение растворимости.
- 3 При погружении кадмиевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 289 К выделилось 10 см^3 водорода, а при температуре 299 К – 18 см^3 водорода. Водород собран над водой при давлении 750 мм рт. ст. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 289 К составляет 13,63 мм рт. ст., а при температуре 299 К – 25,21 мм рт. ст.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если:
 - а) уменьшить давление в системе в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза?
- 5 В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при 25°C осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,031 \text{ г/см}^3$.
- 6 Вычислить pH 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH_3COOH).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза нитрата хрома (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:
 - а) гидроксида натрия (NaOH);
 - б) хлорида калия (KCl);
 - в) бромоводородной кислоты (HBr)?

РК - 2**В - 3**

- 1 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
- 2 Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
- 3 Рассчитать pH раствора, полученного смешением 20 см^3 0,1М раствора HCl , 15 см^3 0,3М раствора NaOH и 20 см^3 воды.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = 2\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(\text{A})} = 0,3 \text{ моль/л}$, $c_{0(\text{B})} = 0,7 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 12 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, чтобы давление пара над раствором при температуре 289 К составило 1,708 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 1,817 кПа
- 6 Определить произведение растворимости PbBr_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,32 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

- 7 Что произойдет при сливании растворов хлорида магния (MgCl_2) и сульфита калия (K_2SO_3)? Написать уравнения реакций гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

.....
...

РК - 2

В - 4

- 1 Константа, степень и рН гидролиза.
- 2 Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
- 3 На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие: $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta_r H^0(298\text{K}) = -114,4 \text{ кДж}$ при
а) понижении температуры, б) повышении концентрации Cl_2 , в) повышении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 74,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 66,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298K?
- 5 Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 400 г раствора. $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$.
- 6 Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,02M HI; б) 0,05M NaOH.
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
а) сульфата меди (II) (CuSO_4);
б) сульфита натрия (Na_2SO_3);
и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2

В - 5

- 1 Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
- 2 Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
- 3 Определить давление насыщенного пара над 0,07M раствором сульфата железа (II) ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г}/\text{см}^3$) при 291K, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата железа (II) равна 0,7.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если:
а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза?
- 5 В 300 г воды содержится 8,2 г неэлектролита. Раствор обладает при 27°C осмотическим давлением равным 223,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см³.
- 6 Вычислить рН 0,2 M водного раствора муравьиной кислоты (HCOOH).

- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата железа (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ: а) хлорида натрия (NaCl)
 б) гидроксида лития (LiOH);
 в) хлороводородной кислоты (HCl)?

РК - 2**В - 6**

- 1 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 2 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 3 Составить ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата калия (K_2SO_3). Вычислить константу, степень и pH гидролиза в 0,04М растворе.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} = \text{C}_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,2. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(A)} = 0,6$ моль/л, $c_{0(B)} = 0,9$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества В уменьшится на 0,6 моль/л.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 15 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, чтобы давление пара над раствором при температуре 293 К составило 2,224 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,337 кПа.
- 6 Определить произведение растворимости Ag_2SO_4 , если его растворимость в воде при 25⁰С равна $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) и карбоната натрия (Na_2CO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК - 2**В - 7**

- 1 Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
- 2 Принцип Ле Шателье.
- 3 Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбонат натрия с массовой долей 0,26% кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,10⁰С) $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ кг·К/моль.
- 4 Энергия активации некоторой реакции равна 70 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 340 К до 370 К ?
- 5 Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 700 г раствора. $\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ кг·К/моль
- 6 Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,05М HBr ; б) 0,03М KOH .

- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
 а) нитрат свинца (II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$);
 б) ортофосфата калия (K_3PO_4);
 и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 8**

- 1 Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
- 2 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 3 Вычислить pH 0,01M водного раствора HF, содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 58,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 40,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 293K?
- 5 В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при 0°C осмотическим давлением, равным 51 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см³.
- 6 Вычислить pH 0,1 М водного раствора бромноватистой кислоты (HONr).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида железа (III) (FeCl_3). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ: а) азотной кислоты (HNO_3);
 б) сульфата натрия (Na_2SO_4);
 в) гидроксида цезия (CsOH)?

РК - 2**В - 9**

- 1 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 2 Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
- 3 Рассчитать при температуре 310K константу, степень и pH гидролиза хлорида аммония (NH_4Cl) в 0,1M растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза. $\Delta_r H^0 (298\text{K}) = 51.14$ кДж; $\Delta_r S^0 (298\text{K}) = -4.67$ Дж/К. Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением:
 $2\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = 3\text{C}_{(г)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,3. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(A)} = 0,8$ моль/л, $c_{0(B)} = 0,4$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,4 моль/л.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 12 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, чтобы давление пара над раствором при температуре 291 К составило 2,024 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,062 кПа.

- 6 Определить произведение растворимости SrF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $0,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов сульфата кобальта (II) (CoSO_4) и сульфита калия (K_2SO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

.....

..

РК - 2

В - 10

- 1 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
- 2 Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
- 3 Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при 32°C . Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 0,85.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если:
а) уменьшить давление в системе в 2 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза?
- 5 Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,2 моль глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) в 500г раствора. $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$
- 6 Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,05M HClO_4 ; б) 0,03M RbOH .
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
а) сульфата железа (II) (FeSO_4);
б) сульфида натрия (Na_2S)
и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2

В - 11

- 1 Константа, степень и pH гидролиза.
- 2 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 3 Рассчитать pH раствора, полученного смешением 35 см^3 0,3M раствора HCl , 20 см^3 0,5M раствора NaOH и 10 см^3 воды.
- 4 Энергия активации некоторой реакции равна 75 кДж/моль . Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 350 K до 390 K ?
- 5 В 500 г воды содержится 6 г неэлектролита. Раствор обладает при 5°C осмотическим давлением, равным $195,2 \text{ кПа}$. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$.
- 6 Вычислить pH 0,01M раствора азотистой кислоты (HNO_2).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида цинка (ZnCl_2). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

- а) серной кислоты (H_2SO_4);
- б) гидроксида калия (KOH);
- в) нитрата бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

.....
...

РК - 2

В - 12

- 1 Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
- 2 Ионно-молекулярные уравнения. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
- 3 Определить давление насыщенного пара над 0,08М раствором хлорида никеля (II) ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г/см}^3$) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,064 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна 0,8.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} = 3\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,2. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{0(\text{А})} = 0,3 \text{ моль/л}$, $c_{0(\text{В})} = 0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится если концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 30 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, чтобы давление пара над раствором при температуре 303 К составило 4,241 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 4,322 кПа.
- 6 Определить произведение растворимости CaF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
- 7 Что произойдет при сливании растворов нитрата кадмия ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$); и карбоната калия (K_2CO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК - 2

В - 13

- 1 Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
- 2 Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
- 3 Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если исходные концентрации $\text{HCl}_{(\text{г})}$ и O_2 соответственно равны 4,0 и 1,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ равна 1,6 моль/л.
- 4 Как изменится скорость реакции: $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, если:
а) уменьшить объем системы в 3 раза; б) увеличить давление в системе в 2 раза?
- 5 Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в 800 г раствора. $\Delta_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.

- 6 Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,04M HCl; б) 0,05M KOH.
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
 а) сульфата цинка (ZnSO_4);
 б) сульфита калия (K_2SO_3);
 и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 14**

- 1 Принцип Ле Шателье.
- 2 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 3 Какая из двух солей: хлорид железа (III) (FeCl_3) или хлорид железа (II) FeCl_2 при равных концентрациях в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом отношения степеней гидролиза обеих солей. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 58,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 40,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 293K?
- 5 В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при 20°C осмотическим давлением, равным 228,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,012 г/см³.
- 6 Вычислить pH 0,02M раствора фтороводородной кислоты (HF).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата кобальта (II) (CoSO_4). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:
 а) хлорной кислоты (HClO_4);
 б) гидроксида лития (LiOH);
 в) нитрата калия (KNO_3).

РК - 2**В - 15**

- 1 Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
- 2 Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
- 3 Вычислить pH 0,01M водного раствора HCOOH , содержащего, кроме того, 0,02 моль/л HCOONa .
- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$, если:
 а) увеличить объем системы в 2 раза; б) увеличить давление в системе в 3 раза ?
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 3 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, чтобы давление пара над раствором при температуре 297 K составило 2,962 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,982 кПа.

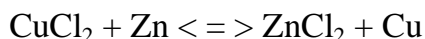
значение потенциала цинкового электрода.

- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора NiCl_2 , если а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Вычислить массовую долю оксида цинка в смеси с цинком, если при взаимодействии 18,5 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 2 л водорода (н.у.).

В-6

РК-3

- 1 Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
- 2 Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
- 3 При растворении 2,5г латуни, состоящей из марганца и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 32,18 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 298К и 730мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 298К равно 23,76мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.).
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
а) $\text{As} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$ б) $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) LiOH , б) FeCl_2 .
- 7 Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



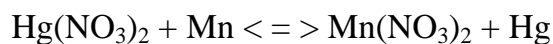
В-7

РК-3

- 1 Электрохимическая коррозия металлов.
- 2 Способы получения металлов. Гидро- и электрометаллургические процессы.
- 3 Уравнивать реакцию. Указать окислитель и восстановитель:
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{S} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
Определить $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S})$, если на взаимодействие с 4,37г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ушло 200мл раствора H_2S .
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
а) $\text{Sr} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$ б) $\text{V} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Цинковый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ раствор хлорида цинка. Вычислить значение электродного потенциала цинка.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора CoCl_2 , если а) анод инертный, б) анод кобальтовый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ определить

щелочами.

- 3 Составить схему ГЭ, образованного оловянным электродом, погруженным в 1 М раствор нитрата олова (II) и свинцовым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор нитрата свинца (II). Рассчитать напряжение ГЭ. Написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $S + HNO_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $Sr + H_2SO_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнение электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $AgNO_3$, б) $RbOH$.
- 7 Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



В-13

РК-3

- 1 Химическая коррозия металлов.
- 2 Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
- 3 Определить молярную концентрацию эквивалента раствора $Hg(NO_3)_2$, если для выделения всей ртути из 100 мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 5А в течении 60 минут. Составить схему электролиза (анод инертный). Выход по току ртути 100%.
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $Zn + HNO_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $B + H_2SO_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Хромовый электрод погружен в 0,05 М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение электродного потенциала хрома (III).
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $ZnCl_2$, если а) анод инертный, б) анод цинковый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Вычислить массовую долю оксида бериллия в смеси с бериллием, если при взаимодействии 9 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 5,8 л водорода (н.у.).

В-14

РК-3

- 1 Электролиз растворов и расплавов. Поляризация электронов. Перенапряжение. Потенциал разложения.
- 2 Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
- 3 Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью 30 см^2 со свинцовой в растворе HCl . Написать уравнения

электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 45 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,004г.

Плотность кобальта равна $8,84 \text{ г/см}^3$.

- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
а) $C + HNO_{3\text{конц.}} \rightarrow$ б) $Cu + H_2SO_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых свинец служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.
- 6 При электролизе раствора $PdCl_2$ на аноде выделилось 560мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.
- 7 Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298K)$ и $S^0(298K)$ определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $SnO_{(к)} + C_{(к)} < = > Sn_{(к)} + CO_{(г)}$. Записать выражение для константы K_p .

B-15

PK-3

- 1 Законы Фарадея. Выход по току.
- 2 Последовательность электродных процессов на аноде и катоде при электролизе растворов. Схемы электролиза растворов с инертными электродами и растворимым анодом.
- 3 При растворении 1,6 г свинцовой бронзы, состоящей из свинца и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 28,5 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 296 К и 720 мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 296К равно 21,07мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.).
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
а) $\text{Ca} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$ б) $\text{B} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях при контакте кобальта с цинком. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнение электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) AgNO_3 , б) RbOH .
- 7 Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса:
$$\text{NiO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} < = > \text{Ni}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$$

Записать выражение для константы K_p

B-16

PK-3

- 1 Показатели коррозии (весовой, объемный, глубинный). Методы защиты металлов от коррозии.
- 2 Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы,

$\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$	ортофосфорная	PO_4^{3-}	ортофосфат
$\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$	ортофосфорная	HPO_4^{2-}	гидроортофосфат
$\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$	ортофосфорная	H_2PO_4^-	дигидроортофосфат
HP^{+5}O_3	метафосфорная	PO_3^-	метафосфат
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная	SO_4^{2-}	сульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная	HSO_4^-	гидросульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	SO_3^{2-}	сульфит
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	HSO_3^-	гидросульфит
HF	фтороводородная	F^-	фторид
HCl	хлороводородная	Cl^-	хлорид
HBr	бромоводородная	Br^-	бромид
HI	иодоводородная	I^-	иодид
H_2S	сероводородная	S^{2-}	сульфид
H_2S	сероводородная	HS^-	гидросульфид

ОСНОВАНИЯ И КАТИОНЫ

Формула основания	Название основания	Формула катиона	Название катиона
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	Be^{2+}	бериллий
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	BeOH^+	гидроксобериллий
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	Mg^{2+}	магний
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	MgOH^+	гидроксомагний
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	гидроксид железа (II)	Fe^{2+}	железо (II)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	гидроксид железа (II)	FeOH^+	гидроксожелезо (II)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	Fe^{3+}	железо (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	гидроксожелезо (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	дигидроксожелезо (III)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	Al^{3+}	алюминий
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	AlOH^+	гидроксоалюминий
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	дигидроксоалюминий
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	гидроксид цинка	Zn^{2+}	цинк
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	гидроксид цинка	ZnOH^+	гидроксоцинк
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	Cr^{3+}	хром (III)
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	CrOH^{2+}	гидроксохром (III)
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	дигидроксохром (III)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	гидроксид никеля (II)	Ni^{2+}	никель (II)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	гидроксид никеля (II)	NiOH^+	гидроксоникель (II)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	гидроксид кобальта (II)	Co^{2+}	кобальт (II)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	гидроксид кобальта (II)	CoOH^+	гидроксокобальт (II)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	гидроксид меди (II)	Cu^{2+}	медь (II)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	гидроксид меди (II)	CuOH^+	гидроксомедь (II)

**КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°C
КИСЛОТЫ**

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K ₁	K ₂	K ₃
Азотистая	HNO ₂	4·10 ⁻⁴		
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	5,8·10 ⁻¹⁰	5,8·10 ⁻¹³	1,6·10 ⁻¹⁴
Иодноватая	HJO ₃	1,7·10 ⁻¹		
Кремниевая (орто)	H ₄ SiO ₄	2,0·10 ⁻¹⁰	2,0·10 ⁻¹²	1,0·10 ⁻¹⁴
Кремниевая (мета)	H ₂ SiO ₃	2,2·10 ⁻¹⁰	1,6·10 ⁻¹²	
Мышьяковая (орто)	H ₃ AsO ₄	6,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁷	3,9·10 ⁻¹²
Мышьяковистая (орто)	H ₃ AsO ₃	6,0·10 ⁻¹⁰	1,7·10 ⁻¹⁴	
Фтороводородная	HF	6,8·10 ⁻⁴		
Селенистая	H ₂ SeO ₃	3,5·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁸	
Сернистая	H ₂ SO ₃	1,6·10 ⁻²	6,3·10 ⁻⁸	
Сероводородная	H ₂ S	6,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻¹⁴	
Цианистоводородная	HCN	7,9·10 ⁻¹⁰		
Угольная	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻⁷	4,7·10 ⁻¹¹	
Уксусная	CH ₃ COOH	1,8·10 ⁻⁵		
Фосфористая	H ₃ PO ₃	1,6·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁷	
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	7,5·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁸	5,0·10 ⁻¹³
Хромовая	H ₂ CrO ₄	1,0·10 ⁻¹	3,2·10 ⁻⁷	
Селеноводородная	H ₂ Se	1,7·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻¹¹	
Муравьиная	HCOOH	1,8·10 ⁻⁴		
Хлорноватистая	HOCl	5,0·10 ⁻⁸		
Бромноватистая	HOBr	2,1·10 ⁻⁹		

ОСНОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K ₁	K ₂	K ₃
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ	Al(OH) ₃			1,4·10 ⁻⁹
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)	Fe(OH) ₂		1,3·10 ⁻⁴	
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)	Fe(OH) ₃		1,8·10 ⁻¹¹	1,4·10 ⁻¹²
ГИДРОКСИД КАДМИЯ	Cd(OH) ₂		5,0·10 ⁻³	
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА	Co(OH) ₂		4,0·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД МАГНИЯ	Mg(OH) ₂		2,5·10 ⁻³	
ГИДРОКСИД МАРГАНЦА	Mn(OH) ₂		5,0·10 ⁻⁴	
ГИДРОКСИД МЕДИ (II)	Cu(OH) ₂		3,4·10 ⁻⁷	
ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ	Ni(OH) ₂		2,5·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД ХРОМА (III)	Cr(OH) ₃			1,02·10 ⁻¹⁰
ГИДРОКСИД ЦИНКА	Zn(OH) ₂		4,0·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД СВИНЦА	Pb(OH) ₂	9,6·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁸	

ГИДРОКСИД АММОНИЯ	NH ₄ OH	1,8·10 ⁻⁵		
----------------------	--------------------	----------------------	--	--

Коэффициент активности ионов f при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора, I	Заряд иона, z		
	± 1	± 2	± 3
0,01	0,92	0,60	0,37
0,02	0,90	0,53	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21
0,10	0,81	0,44	0,16
0,20	0,80	0,41	0,14
0,30	0,81	0,42	0,14

Ряд напряжений и нормальные (стандартные) электродные потенциалы металлов, В.

ЭЛЕКТРОД	ПОТЕНЦИАЛ, $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$
Li ⁺ / Li	-3,02
Rb ⁺ / Rb	-2,99
Cs ⁺ /Cs	-2,92
K ⁺ / K	-2,92
Ba ²⁺ / Ba	-2,90
Sr ²⁺ / Sr	-2,89
Ca ²⁺ / Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	-2,34
Be ²⁺ /Be	- 1,85
Al ³⁺ / Al	-1,67
Ti ²⁺ / Ti	-1,63
Mn ²⁺ / Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	-0,44
Cd ²⁺ / Cd	-0,40
Co ²⁺ / Co	-0,28
Ni ²⁺ / Ni	-0,26
Sn ²⁺ / Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	-0,13
2H⁺/ H₂	0,00
Sb ³⁺ / Sb	+0,20
Bi ³⁺ / Bi	+0,21
Cu ²⁺ / Cu	+0,34
Ag ⁺ / Ag	+0,80
Hg ²⁺ / Hg	+0,86
Pd ²⁺ / Pd	+0,99
Pt ²⁺ / Pt	+1,20
Au ³⁺ / Au	+1,45

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОЦЕССОВ

Электродный процесс.	$\phi^0, \text{В}$
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2.87
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0.54
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	0.77
$\text{Co}^{+3} + \text{e} = \text{Co}^{+2}$	1.81
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	0.15
$\text{Pb}^{+4} + 2\text{e} = \text{Pb}^{+2}$	1.69
$\text{Cu}^{+2} + 1\text{e} = \text{Cu}^{+1}$	0.15
$\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0.79

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0(298\text{K})$, энтропии $S^0(298\text{K})$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G(298\text{K})$ некоторых веществ, при 298K (25°C).

Вещество	$\Delta_f H^0(298\text{K})$ кДж/моль	$S^0(298\text{K})$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0(298\text{K})$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^0(298\text{K})$ кДж/моль	$S^0(298\text{K})$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0(298\text{K})$ кДж/моль
Ag ⁺ (р)	105,6	72,8	77,1	KCl (к.)	-435,9	82,6	-408,0
Ag (к.)	0	42,7	0	KClO ₃ (к.)	-391,2	143,0	-289,9
Ag ₂ O (к.)	-30,56	121,7	-11,3	Mg (к.)	0	32,7	0
Al ³⁺ (р.)	-524,7	-301	-481,2	MgCl ₂ (к.)	-641,1	89,9	-591,6
Al (к.)	0	28,35	0	MgCO ₃ (к)	-1113	65,7	-103
AlCl ₃ (к.)	-704,2	109	-628	Mg(NO ₃) ₂ (к)	-790	164	
Al(OH) ₃	-1313,64	76,0	-1145,3	MgO (к.)	-601,8	26,9	-569,6
Al ₂ O ₃ (к.)	-1676,0	50,9	-1582,0	Mn (к.)	0	32	
Al ₂ S ₃ (к.)	-722,72	96,14	-492,5	MnCl ₂ (к)	-481,2	118,2	-440,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3442,0	239	-3091,9	MnO (к.)	-384,93	61,5	-362,82
AlF ₃ (к.)	-1510,0	66,48	-1432,0	MnO ₂ (к.)	-521,5	53,1	-466,7
Ba ²⁺ (р)	-538,4	13	-560,7	Mo (к.)	0	28,6	0
Ba (к.)	0	9,6	0	MoO ₃ (к.)	-745,2	77,74	-668,1
BaO	-558,6	70,3	-528,4	N ₂ (г.)	0	200	0
Ba(NO ₃) ₂ (к)	-991	214	-795	NO (г.)	90,3	210,6	86,6
C	0	5,74	0	NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5
C (алмаз)	1,828	2,36	2,833	N ₂ O (г.)	82,0	220,0	104,1
CH ₄ (г.)	-74,9	186,2	-50,8	N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2	N ₂ O ₄ (ж.)	19,06	209,3	98,4
C ₂ H ₄ (г.)	52,28	219,4	68,1	N ₂ O ₅ (к.)	42,7	178,2	114,1
C ₂ H ₆ (г.)	-84,7	229,5	-32,9	NH ₃ (г.)	-46,2	192,6	-16,7
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1	NH ₄ Cl (к.)	-315,4	94,6	-203,2
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7	-394,4	NH ₄ NO ₃ (к.)	-365,4	151,0	-183,8
Ca ²⁺ (р)	-542,9	55,0	-553,0	Na (к.)	0	51,4	
Ca (к.)	0	41,6	0	NaCl (к.)	-411,1	72,1	-384
CaCl ₂ (к)	-796,0	114,0	-750	Na ₂ O (к.)	-416	75,3	-377,1
Ca(OH) ₂	-986,6	76,1	-896,8	NaOH (к.)	-426,6	64,2	-376,2
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4096,4	240,9	-3845,6	Na ₂ SiF ₆ (к.)	-2849,7	214,6	-2551,5
CaCO ₃ (к.)	-1207,0	93,0	-1127,7	Ni (к.)	0	29,9	0
CaF ₂ (к.)	-1214,6	68,9	-1161,9	NiO (к.)	-239,7	38,0	-211,6
CaO (к.)	-635,5	43,1	-598,2	Ni(OH) ₂ (к.)	-543,5	81,6	-458,3
Cl ⁻ (р)	-167,5	56,1	-131,17	O ₂ (г.)	0	205,0	0
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0	P (к.)	0	41,09	0
Cl ₂ O (г.)	76,7	266,2	94,2	P ₂ O ₃ (к.)	-1128,6	173,5	-1045,4
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	-	-	P ₂ O ₅ (к.)	-1547,0	199,0	-1348,8
ClO ₂ (г.)	105,0	257,0	122,3	Pb (к.)	-	64,9	-
Co (к.)	0	30,04	0	PbO (к.)	-219,3	66,1	-189,1
CoO (к.)	-239,3	43,9	-213,4	PbO ₂ (к.)	-276,6	74,9	-218,3
Cr (к.)	0	23,6	0	Pb(NO ₃) ₂	-451,7	218	-256,8
Cr ₂ O ₃ (к.)	-1140,6	81,2	-1059	PbS (к.)	-101	91	-98,8
CrCl ₃ (к.)	-570,3	124,7	-500,7	S (к.)	0	31,9	0

Cu(к.)	0	33,2	0	SO ₂ (г.)	- 296,9	248,1	- 300,2
CuO (к.)	- 162,0	42,6	- 129,9	SO ₃ (г.)	- 395,8	256,7	- 370,2
Cu(NO ₃) ₂	- 305	192	- 117,2	SO ₄ ²⁻ (р)	- 910,8	20	- 745
F (р)	- 329,1	- 13,8	- 276,48	Si (к.)	0	18,82	0
Fe (к.)	0	27,15	0	SiCl ₄ (ж.)	- 687,8	239,7	-597,7
FeO (к.)	- 264,8	60,8	- 244,3	SiF ₄ (г.)	- 1614	281,6	- 1572,5
Fe ₂ O ₃ (к.)	- 822,2	87,4	- 740,3	SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
Fe(OH) ₃	- 826,6	105	-699,6	SiO ₂	- 910,9	41,8	- 856,7
FeCl ₂ (к.)	- 342	118	- 302,3	Sn (к.)		51,55	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	- 2584	282,8	-2253	SnCl ₄ (ж)	- 528,9	300,5	- 457,7
H ₂ (г.)	0	130,5	0	SnO (к.)	- 286,0	56,5	- 256,9
HBr (г.)	- 36,3	198,6	- 53,3	SnO ₂ (к.)	- 580,8	52,3	- 519,3
HCl (г.)	- 92,3	186,8	- 95,2	Sr (к.)	0	53	
HClO ₄ (ж)	- 34,5	188	84,31	SrO (к.)	- 590,4	54,4	- 559,8
HCN (ж.)	- 109,6	113,1	125,5	Sr(NO ₃) ₂ (к.)	- 975,9	195,5	- 778,2
HF (г.)	- 270,7	173,7	- 272,8	Ti (к.)	0	30,6	0
HI (г.)	26,6	206,5	1,8	TiCl ₄ (ж.)	- 804,2	252,4	-737,4
HNO ₃ (ж.)	- 174	156	- 80,8	TiO ₂ (к.)	- 943,9	50,3	- 888,6
H ₂ O (г.)	- 241,84	188,74	- 228,8	V (к.)	0	29	
H ₂ O (ж.)	- 285,8	70,1	- 237,3	V ₂ O ₅ (к.)	-1552	131	-1421,2
H ₂ O (к.)	- 291,85	39,33		W (к.)	0	32,7	0
H ₃ PO ₄ (р.)	- 1288,0	167,3	- 856,8	WO ₃ (к.)	- 842,7	75,9	- 763,9
H ₂ S (г.)	- 21,0	205,7	- 33,3	Zn (к.)	0	41,6	0
H ₂ SO ₄ (ж.)	- 814,3	156,9	- 689,6	ZnO (к.)	- 350,6	43,6	- 320,7
Hg (ж.)	0	76		Zn(NO ₃) ₂ (к.)	- 514,6	193,7	298,8
HgO (к.)	-90,9	70,3	- 58,4	ZnS (к.)	- 205,4	57,7	- 200,7
K ₂ O	- 363	94	- 322				

Энергетика химических процессов

Соль	Δt	$\Delta_p H^0$ (кДж/моль)
K ₂ SO ₄	0,8	+26,75
KCl	2,48	+17,57 (18,81)
NH ₄ Cl	3,3-3,1	+15,19 (16,3)
NaCl	0,8-0,9	+5,07 (5,6)
KBr	0,95	+21,84 (20,33)
NH ₄ NO ₃	3,6	+26,5 (26,75)
KNO ₃	3,6-3,8	+35,9 (35,36)
NaNO ₃	2,6	+20,94
Na ₂ SO ₃	0,9-1,1	-11,3
Реакция нейтрализации		-53,2 (57,3)

К О Н С Т А Н Т Ы

нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{22}$	$[\text{CuCe}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$			
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[\text{CuI}_2]^-$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgBr}_2]$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{CdCe}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{HgCr}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{CN})_3]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
малорастворимых веществ

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,1 \cdot 10^{-12}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,1 \cdot 10^{-25}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CaSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hg(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-16}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MgF ₂	$6,41 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnS	$3 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-19}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$1,7 \cdot 10^{-24}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbBr ₂	$9,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO ₃	$6 \cdot 10^{-11}$

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ 25⁰С

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	
OH ⁻		P	P	P	-	P	P	M	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH ⁻
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	Cl ⁻
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	H	H	M	M	-	H	H	P	P	P	P	M	M	M	F ⁻
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	Br ⁻
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	-	H	H	P	M	P	P	P	-	P	P	I ⁻
NO ₃ ¹⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	NO ₃ ¹⁻
S ²⁻	P	P	P	P	H	P	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	S ²⁻
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	H	H	H	-	H	H	-	-	-	-	SO ₃ ²⁻
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	H	M	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	SO ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	-	H	H	-	H	H	H	-	-	-	CO ₃ ²⁻
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	H	H	-	-	-	H	-	-	-	SiO ₃ ²⁻
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PO ₄ ³⁻
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	CH ₃ COO ⁻
	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	

(P) – растворимые (M) – малорастворимые (H) – практически нерастворимые (ПР<10⁻⁶) (-) – не существуют или разлагаются водой

8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Задачи предлабораторного контроля по химии : пособие для студентов 1 курса/Г.А. Бурак [и др.] под общ. ред. Яглова В.Н. –2-е изд. – Минск, 2009. – С. 172
2. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л.Глинка. –М.:2010. – С. 746
3. Коровин, Н. В. Общая химия/Н.В. Коровин -М.: Высшая школа, 2006. – С. 559.
4. Задачи и упражнения по химии: учебно-методическое пособие / Г.А. Бурак [и др.] под общ. ред. Яглова В.Н. – Минск, 2005.
5. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А.И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с.